

BARREIRAS À BASE DE LIGAS DE ALUMÍNIO PARA A DIFUSÃO DO HIDROGÊNIO NOS SUBSTRATOS FERROSOS

Manuel José Andrade Romero

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rafaella Martins Ribeiro

Rio de Janeiro
Outubro de 2018

BARREIRAS À BASE DE LIGAS DE ALUMÍNIO PARA A DIFUSÃO DO HIDROGÊNIO
NOS SUBSTRATOS FERROSOS

Manuel José Andrade Romero

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA
DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc.

Prof. Leonardo Sales Araujo, D.Sc.

Prof. Monique Osório Talarico da Conceição, D.Sc.

Prof. Sergio Souto Maior Tavares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

OUTUBRO 2018

Romero, Manuel José Andrade

Barreiras à base de ligas de alumínio para a difusão do hidrogênio nos substratos ferrosos / Manuel José Andrade Romero. – Rio de Janeiro: UFRJ/ COPPE, 2018.

XX, 136 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Dilson Silva dos Santos

Rafaella Martins Ribeiro

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 123-136.

1. Revestimentos à base de Al 2. Difusividade do hidrogênio 3. Interação compósito-hidrogênio. I. Santos, Dilson Silva dos *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais III. Título.

A Deus, meu guia e apoio em todos os momentos da minha vida

AGRADECIMENTOS

A meus pais, Beatriz Romero de Andrade e Manuel Guillermo Andrade Cera, que tem sido meus guias, formadores de valores e me deram seu amor, apoio e sacrifício incondicional para que este sonho pudesse se tornar realidade. Vocês são meus maiores exemplos de vida!

A minha esposa Ligia Mara Gonzaga pela compreensão, paciência, amor incondicional e apoio fundamental, tanto nos dias ensolarados como nos grises, que possibilitaram a conclusão deste logro.

A minha irmã Ana Milena Andrade Romero por ser uma das gestoras, exemplo e motor da minha vida. Ela assim como a minha mãe e esposa sempre rezam e pedem a Deus por meu bem-estar.

Aos meus orientadores, Prof. Dilson Silva dos Santos e Prof. Rafaella Martins Ribeiro, pela sua dedicação e orientação, pela paciência e acima de tudo pelo incentivo e apoio para poder concluir esta pesquisa.

Aos meus amigos e colegas do laboratório de propriedades mecânicas PROPMEC: Angela, Alejandro, Monique, Matheus, Leandro, Camila, Renata, Rafael, Fabio, Mario Luiz, Thiago e Thais Pintor, Débora, Alessandra, Aline, Rosa, Renato, Sonia, Adriana, Robson, Manoel Jorge, Carla, Wellington, Rodrigo.

Aos Dr. Robert Schul da *Hydro-Quebec Research Institute* e Dr. Frédéric Sanchette da *Université de Technologie de Troyes* pelo apoio e ajuda no desenvolvimento desta pesquisa.

A Fernanda Cristina de Souza Coelho dos Santos do Laboratorio de Microscopia do Centro de Caracterização de Nanotecnologia, CENANO, do INT.

Aos professores e profissionais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelos ensinamentos e ajuda.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo apoio financeiro dado a esta pesquisa.

E a todos que de alguma forma me apoiaram e contribuíram para o feliz termino desse trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc).

BARREIRAS À BASE DE LIGAS DE ALUMÍNIO PARA A DIFUSÃO DO HIDROGÊNIO NOS SUBSTRATOS FERROSOS

Manuel José Andrade Romero

Outubro/2018

Orientadores: Dilson Silva dos Santos

Rafaella Martins Ribeiro

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Estudou-se o efeito barreira para a difusão do hidrogênio (comportamento) da adição de camadas de ligas de alumínio (Fe-Al, Al-Zr) desenvolvidos por aspersão térmica e *magnetron sputtering* em substratos ferrosos. A interação do hidrogênio na estabilidade química e propriedades morfológicas do sistema compósito revestido por de ligas de alumínio-substrato ferroso foram avaliadas através de ensaios eletroquímicos de permeação de hidrogênio à temperatura ambiente. A morfologia, composição e estrutura dos revestimentos foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

Para as amostras revestidas por aspersão térmica com FeAl, o melhor resultado foi obtido para o revestimento No 2 onde os valores de difusividade de hidrogênio apresenta valores até de uma ordem de grandeza (24 vezes) menores quando comparados com o material do substrato. A solubilidade aparente do hidrogênio aumentou consideravelmente no revestimento Fe-Al, o que confirma que os defeitos superficiais gerados pelo processo de aspersão térmica atuam como sítios ativos para o hidrogênio, protegendo desta forma o material contra a fragilização pelo hidrogênio.

Verificou-se que os revestimentos Al-Zr obtidos por *magnetron sputtering* torna-se parcialmente amorfos com o incremento do teor de Zr. Medidas eletroquímicas de permeação de hidrogênio mostraram que a difusividade do hidrogênio diminui quando a quantidade de zircônio aumenta. A menor difusividade do hidrogênio aparente foi obtida para o revestimento de Al-Zr com 9% de Zr e foi igual a $1,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc).

HYDROGEN DIFFUSION BARRIER OF ALUMINUM-BASED COATINGS
DEPOSITED ON FERRITIC SUBSTRATES

Manuel José Andrade Romero

October/2018

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Rafaella Martins Ribeiro

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The hydrogen barrier performance of aluminium-based coatings (Fe-Al, Al-Zr) deposited on ferritic substrates by high velocity oxy-fuel and magnetron sputtering was studied. Hydrogen interaction at the chemical stability and morphological properties of the aluminium-alloy/ferrous substrate composites system were characterized through electrochemical hydrogen permeation tests at room temperature. The morphology, composition and structure were studied by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis.

For the FeAl coated samples by thermal spray process, the lowest hydrogen diffusivity was obtained for the No 2 coating, 24 times lower than the uncoated substrate. It was verified that the apparent hydrogen solubility through Fe-Al coating increases considerably by surface defects characteristic of thermal spraying coatings that acts as hydrogen traps, thus protecting the material against embrittlement by hydrogen.

It has been found that the Al-Zr coating becomes partially amorphous with higher Zr content. The Al-Zr (9 %at. Zr) coating has a structure composed of a homogenous metastable, supersaturated solid solution α -Al (fcc) and an amorphous phase. Electrochemical hydrogen permeation measurements showed that hydrogen diffusivity decreases when the amount of zirconium increases. The lowest apparent hydrogen diffusivity was obtained for the Al-Zr coating with 9 at% Zr and was equal to $1,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

SUMARIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1.	Intermetálicos à base de alumínio	4
2.1.1.	Aluminetos de ferro (Fe-Al)	5
2.1.2.	Intermetálicos de Al-Zr	7
2.2.	Hidrogênio em metais	10
2.3.	Difusão no material compósito (multicamadas)	13
2.4.	Tratamento de superfícies	15
2.4.1.	Aspersão térmica de alta velocidade (HVOF)	16
2.4.1.1.	Características dos revestimentos por aspersão térmica	17
2.4.2.	Deposição física em fase de vapor (PVD)	19
2.4.2.1.	Deposição por pulverização catódica (<i>Sputtering</i>)	21
2.4.2.2.	Formação e características dos filmes por pulverização catódica (<i>Sputtering</i>)	23
2.4.2.3.	Microestrutura dos filmes por pulverização catódica (<i>Sputtering</i>)	24
2.5.	Revestimentos barreira para a permeação do hidrogênio	26
2.5.1.	Cementação empacotada	30
2.5.2.	Imersão no banho fundido (<i>Hot Dipping</i>)	31
2.5.3.	Deposição química vapores organometálicos (MOCVD)	35
2.5.4.	Aspersão por plasma (<i>Plasma Spray</i>)	40
2.5.5.	Nitretação por plasma	50
3.	MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	54
3.1.	Material	54
3.2.	Deposição de camadas à base de alumínio por aspersão térmica	55
3.3.	Deposição de camadas à base de alumínio por pulverização catódica	56
3.4.	Preparação de amostras para o teste de permeação eletroquímica	57
3.5.	Permeação eletroquímica	57
3.6.	Difração de Raios-X	61
3.7.	Microscopia eletrônica de varredura	62
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1.	Caracterização dos revestimentos e substratos após os processos de deposição	64

4.1.1.	Revestimentos à base de Fe-Al depositados nos substrato de ferro puro por HVOF	64
4.1.2.	Revestimentos à base de Al-Zr depositados por pulverização catódica	74
4.2.	Permeação eletroquímica	81
4.2.1.	Permeação eletroquímica de hidrogênio em revestimentos à base de Fe-Al depositados por aspersão térmica	82
4.2.2.	Permeação eletroquímica de hidrogênio em revestimentos à base de Al-Zr depositados por pulverização catódica	90
4.3.	Caracterização dos revestimentos e substratos após ensaio de permeação eletroquímica de hidrogênio	96
4.3.1.	Revestimentos à base de Fe-Al depositados no substrato de ferro puro por HVOF	96
4.3.2.	Revestimentos à base de Al-Zr depositados por pulverização catódica	106
5.	CONCLUSÕES	122
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama de fases Fe-Al	6
Figura 2.2	Diagrama de fases Al-Zr	8
Figura 2.3	Esquema dos sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas cfc e ccc	11
Figura 2.4	Etapas da interação do H ₂ e metais	12
Figura 2.5	Esquema do processo de difusão em multicamada	13
Figura 2.6	Classificação dos processos de aspersão térmica	16
Figura 2.7	Esquema dos processos de aspersão térmica	17
Figura 2.8	Esquema da estrutura lamelar e defeitos apresentados nos revestimentos produzidos por aspersão térmica	18
Figura 2.9	Processos de deposição PVD por (a) evaporação a vácuo, (b) e (c) pulverização catódica, (d) arco elétrico, (e), (f) e (g) metalização iônica e (h) feixe de elétrons com fonte térmica e bombardeio de íon por canhão	20
Figura 2.10	Esquema da câmara de descarga elétrica do processo de deposição por pulverização catódica com <i>Magnetron Sputtering</i>	22
Figura 2.11	Esquema da interação do bombardeio iônico entre o alvo, a atmosfera gasosa e o substrato na deposição por <i>Magnetron Sputtering</i>	23
Figura 2.12	Esquema do modelo Thornton para evolução do filme na deposição por <i>Magnetron Sputtering</i>	25
Figura 2.13	Micrografia da seção transversal de depósitos Al ₂ O ₃ por <i>sputtering</i> que caracteriza as zonas (a) I-colunar porosa, (b) III-densa	26
Figura 2.14	Comparação da permeabilidade do aço inoxidável 316 (SS316), carbeto de silício (KT SiC, Beta SiC) e alumina (Al ₂ O ₃)	29
Figura 2.15	Camadas de aluminetos obtidas pelo processo de cementação empacotada no aço 316	31
Figura 2.16	Esquema da estrutura dos revestimentos a base de alumínio. (a) bicamada e (b) capa tripla	32
Figura 2.17	Vista da seção transversal do aço MANET revestido por imersão à quente no banho de alumínio e tratado termicamente	33

Figura 2.18	Permeabilidade do deutério no aço MANET II revestido por imersão à quente no banho de alumínio e tratado termicamente e aço MANET II	34
Figura 2.19	Fluxo da permeação do hidrogênio no estado estacionário em função da pressão a diferentes temperaturas. (a) Revestimento recozido a 700°C; (b) Revestimento recozido a 900°C. Os números entre parênteses representam a potencia da pressão (n)	35
Figura 2.20	DRX nos revestimentos recozidos a 700°C (973 K) e 900°C (1173 K)	36
Figura 2.21	Permeabilidade do deutério no revestimento de alumina, aço inoxidável 316L, aço EUROFER, MANET e F82H	37
Figura 2.22	Imagem EBSD (<i>Electron Back Scatter Diffraction</i>) na seção transversal do revestimento aluminizado recozido a 700°C em 2 horas	38
Figura 2.23	Revestimento aluminizado após do processo de oxidação a uma pressão de oxigênio de 10^{-2} Pa durante 80 h. (a) Resultados do teste DRX e (b) imagem da seção transversal	39
Figura 2.24	Permeabilidade do deutério no aço HR-2 revestido e sem revestimento de alumina	40
Figura 2.25	Distribuição da composição dos elementos (a) Al, Ni e (b) O, Ti no revestimento Al_2O_3 -13% TiO_2 e o substrato do aço austenítico 21Cr-6Ni-9Mn	42
Figura 2.26	Resultados do teste DRX no revestimento (a) Al_2O_3 e (b) Al_2O_3 -13% TiO_2	43
Figura 2.27	Seção transversal dos revestimentos de Al e Al_2O_3 depositados por aspersão térmica por arco elétrico (AS) e por chama (FS). (a) revestimento de Al por AS, (b) revestimento de Al por FS, (c) revestimento de Al- Al_2O_3 por FS	44
Figura 2.28	Resultado da difração de raios-X. (a) pó de Al, (b) pó de Al-20% Al_2O_3 , (c) revestimento de Al por AS, (d) revestimento de Al por FS, (e) revestimento de Al- Al_2O_3 por FS	45
Figura 2.29	Transientes de permeação (a) substrato aço 316L e (b) compósito (revestimento 316L-substrato 316L)	46

Figura 2.30	Transiente de permeação de hidrogênio com carregamento parcial mudando de 1 mA /cm ² para 2 mA /cm ²	46
Figura 2.31	Curvas de tensão-deformação do aço API 5CT P110: a) revestido com Nb e sem carga de hidrogênio, b) revestido com Nb e pré-carregado com hidrogênio e c) sem revestimento e pré-carregado com hidrogênio	48
Figura 2.32	Curvas permeação de hidrogênio no substrato e amostras revestidas	49
Figura 2.33	Camada de aço ao carbono nitretada com 33% N. Presença de (a) Fe ₂ N, (b) superfície implantada após ataque severo	51
Figura 2.34	Curva de permeação de hidrogênio nas camadas implantadas com nitrogênio	51
Figura 2.35	Curvas de permeação de hidrogênio no aço API 5L X-65 implantando com 25% nitrogênio.	52
Figura 3.1	Sistema de pulverização catódica por <i>magnetron</i> (a) Equipamento ALCATEL SCM 650 e (b) câmara com alvos de Zr e Al.	56
Figura 3.2	Esquema do equipamento de permeação de hidrogênio.	58
Figura 3.3	Representação esquemática da curva de permeação e a determinação do t_b .	60
Figura 3.4	Equipo de DRX, difratômetro BRUKER D8 <i>Discover</i> .	62
Figura 3.5	Esquema da caracterização de amostras neste estudo.	63
Figura 4.1	Seção transversal da amostra com revestimento por MEV-elétrons retroespalhados. (a) Aumento nominal 85x e (b) aumento nominal 400x.	65
Figura 4.2	Micrografia da seção transversal, identificando a medição da espessura da camada revestida (MEV-elétrons secundários, aumento nominal 250x). (a) FeAl-1 e (b) FeAl-2.	66
Figura 4.3	Micrografia da seção transversal das morfologias do revestimento FeAl-1 (elétrons retroespalhados, aumento nominal 500x).	67
Figura 4.4	Imagem MEV por elétrons retroespalhados da secção transversal do a) Revestimento FeAl-1, b) Revestimento FeAl-2.	68

Figura 4.5	Imagem das superfícies (elétrons secundários) dos revestimentos FeAl-1 aumento nominal a) 250x, (b) 500x, (c) 1000x, FeAl-2 aumento nominal (d) 250x, (e) 500x e (f) 1000x.	69
Figura 4.6	(a) Imagem da seção transversal do revestimento FeAl-1 indicando (a) que a direção da varredura de perfil do EDS ocorreu do revestimento para o substrato, (b) as referências para a análise de EDS pontual (elétrons secundários, aumento nominal 250x) e (c) varredura de EDS da seção transversal do revestimento FeAl-1.	70
Figura 4.7	(a) Imagem da seção transversal do revestimento FeAl-2 indicando (a) que a direção da varredura de perfil do EDS ocorreu do revestimento para o substrato, (b) as referências para a análise de EDS pontual (elétrons secundários, aumento nominal 250x) e (c) varredura de EDS da seção transversal do revestimento FeAl-2.	71
Figura 4.8	Difratograma dos revestimentos Fe-Al na condição antes do ensaio de permeação de hidrogênio	73
Figura 4.9	Micrografia da seção transversal dos filmes Al-Zr (a) 3 %at. Zr, (b) 4 % at. Zr. (elétrons secundários, aumento nominal 3000x)	74
Figura 4.10	Micrografia da seção transversal dos filmes Al-Zr (a) 8 %at. Zr, (b) 9 % at. Zr. (elétrons secundários, aumento nominal 3000x)	74
Figura 4.11	Imagem da seção transversal do revestimento Al-Zr (3 %at. Zr) indicando (a) que a direção da varredura de perfil do EDS ocorreu do revestimento para o substrato, (b) as referências para a análise de EDS pontual (elétrons secundários, aumento nominal 3000x) e (c) varredura de EDS da seção transversal do revestimento.	76
Figura 4.12	Imagem da seção transversal do revestimento Al-Zr (4 %at.Zr) indicando (a) que a direção da varredura de perfil do EDS ocorreu do revestimento para o substrato, (b) as referências para a análise de EDS pontual (elétrons secundários, aumento nominal 3000x) e (c) varredura de EDS da seção transversal do revestimento.	77
Figura 4.13	Imagem da seção transversal do revestimento Al-Zr (8 %at. Zr) indicando (a) que a direção da varredura de perfil do EDS ocorreu do revestimento para o substrato, (b) as referências para a análise	

de EDS pontual (elétrons secundários, aumento nominal 3000x) e	
(c) varredura de EDS da seção transversal do revestimento.	78
Figura 4.14 Imagem da seção transversal do revestimento Al-Zr (9 %at. Zr) indicando (a) que a direção da varredura de perfil do EDS ocorreu do revestimento para o substrato, (b) as referências para a análise de EDS pontual (elétrons secundários, aumento nominal 3000x) e (c) varredura de EDS da seção transversal do revestimento.	79
Figura 4.15 Difratograma dos revestimentos Al-Zr na condição como recebido.	81
Figura 4.16 Curva de permeação de hidrogênio no ferro puro, L=0,88 mm.	82
Figura 4.17 Curvas de permeação de hidrogênio no revestimento FeAl-1.	84
Figura 4.18 Curvas de permeação de hidrogênio no revestimento FeAl-2.	84
Figura 4.19 Curvas de permeação de hidrogênio: substrato, sistema revestimento FeAl-1/substrato e revestimento FeAl-2/substrato a 1 mA.	85
Figura 4.20 Curvas de permeação de hidrogênio no substrato de aço 1020	91
Figura 4.21 Curvas de permeação de hidrogênio no sistema revestimento Al-Zr (8 at% de Zr)/substrato de aço 1020	91
Figura 4.22 Curvas de permeação de hidrogênio: substrato aço 1020 e sistema revestimento á base de Al-Zr/substrato a 3, 4, 8 e 9 at% de Zr	92
Figura 4.23 Difusividade e solubilidade aparente do hidrogênio como uma função de at. % Zr	94
Figura 4.24 Aspecto superficial dos revestimentos FeAl-1 após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de a) 20 mA, b) 10 mA e c) 1 mA.	97
Figura 4.25 Aspecto superficial dos revestimentos FeAl-2 após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de a) 20 mA, b) 10 mA e c) 1 mA.	97
Figura 4.26 Micrografia da superfície do revestimento FeAl-1 após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 20 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, indicando os pontos analisados por EDS, c)	

elétrons retroespalhados, aumento nominal 8x, d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x. 100

Figura 4.27 Micrografia da superfície do revestimento FeAl-1 após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 10 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 8x, d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando os pontos analisados por EDS. 101

Figura 4.28 Micrografia da superfície do revestimento FeAl-1 após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 1 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 8x, d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando os pontos analisados por EDS. 102

Figura 4.29 Micrografia da superfície do revestimento FeAl-2 após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 20 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 8x, d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando a direção da varredura por EDS. 103

Figura 4.30 Micrografia da superfície do revestimento FeAl-2 após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 10 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 8x, d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando a direção da varredura por EDS. 104

Figura 4.31 Micrografia da superfície do revestimento FeAl-2 após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 1 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento

nominal 8x, d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando os pontos de análise por EDS. 105

Figura 4.32 Micrografia da superfície do revestimento Al-Zr (3 %at.Zr) após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 1 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando os pontos analisados por EDS. 107

Figura 4.33 Micrografia da superfície do revestimento Al-Zr (4 %at.Zr) após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 1 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando os pontos analisados por EDS. 108

Figura 4.34 Micrografia da superfície do filme Al-Zr (8 %at. Zr) após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 1 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando os pontos analisados por EDS. 109

Figura 4.35 Micrografia da superfície do filme Al-Zr (9 %at. Zr) após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 1 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando os pontos analisados por EDS. 110

Figura 4.36 Imagem da seção transversal do filme Al-Zr (3 %at.Zr) e mapeamento dos elementos por EDS. (a) elétrons retroespalhados, aumento nominal 300x, (b) mapeamento do elemento Al, (c) mapeamento do elemento Zr, (d) elétrons secundários, 1500x, (e) mapeamento do elemento O e (f) mapeamento do elemento Fe. 113

Figura 4.37 Micrografia da seção transversal do filme Al-Zr (3 %at.Zr). (a) elétrons secundários, aumento nominal 30x, (b) elétrons retroespalhados, aumento nominal 500x, (c) elétrons

- retroespalhados, aumento nominal 1500x, (d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 3000x, indicando os pontos analisados por EDS. 114
- Figura 4.38 Imagem da seção transversal do filme Al-Zr (4 %at.Zr) e mapeamento dos elementos por EDS. (a) elétrons retroespalhados, aumento nominal 500x, (b) mapeamento do elemento Al, (c) mapeamento do elemento Zr, (d) elétrons secundários, 3000x, (e) mapeamento do elemento O e (f) mapeamento do elemento Fe. 115
- Figura 4.39 Micrografia da seção transversal do filme Al-Zr (4 %at.Zr). (a) elétrons secundários, aumento nominal 30x, (b) elétrons retroespalhados, aumento nominal 1000x, (c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 3000x, (d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 5000x, indicando os pontos analisados por EDS. 116
- Figura 4.40 Imagem da seção transversal do filme Al-Zr (8 %at.Zr) e mapeamento dos elementos por EDS. (a) elétrons retroespalhados, aumento nominal 500x, (b) mapeamento do elemento Al, (c) mapeamento do elemento Zr, (d) elétrons secundários, 3000x, (e) mapeamento do elemento O e (f) mapeamento do elemento Fe. 117
- Figura 4.41 Micrografia da seção transversal do filme Al-Zr (8 %at.Zr). (a) elétrons secundários, aumento nominal 30x, (b) elétrons retroespalhados, aumento nominal 250x, (c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 500x, (d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 1000x, indicando os pontos analisados por EDS. 118
- Figura 4.42 Imagem da seção transversal do filme Al-Zr (9 %at.Zr) e mapeamento dos elementos por EDS. (a) elétrons retroespalhados, aumento nominal 500x, (b) mapeamento do elemento Al, (c) mapeamento do elemento Zr, (d) elétrons secundários, 3000x, (e) mapeamento do elemento O e (f) mapeamento do elemento Fe. 119
- Figura 4.43 Micrografia da seção transversal do filme Al-Zr (9 %at.Zr). (a) elétrons secundários, aumento nominal 30x, (b) elétrons retroespalhados, aumento nominal 250x, (c) elétrons

retroespalhados, aumento nominal 500x, (d) elétrons
retroespalhados, aumento nominal 1000x, indicando os pontos
analisados por EDS.

120

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Reações do sistema Fe-Al	6
Tabela 2.2	Características dos intermetálicos Fe-Al	7
Tabela 2.3	Reações do sistema Al-Zr	9
Tabela 2.4	Comparação da efetividade dos revestimentos como barreira para permeação	28
Tabela 2.5	Revestimentos considerados barreira para a permeação de hidrogênio e Trítio	29
Tabela 2.6	Resultados dos espectros de EDS da Figura 2.22 em porcentual atômico	38
Tabela 2.7	Resistência para permeação do hidrogênio dos revestimentos de Al_2O_3 e Al_2O_3 -13% TiO_2 obtidos por aspersão térmica	41
Tabela 2.8	Parâmetros da permeação de hidrogênio no aço API 5L X-65 não implantado, implantado com nitrogênio e com revestimento compósito	53
Tabela 3.1	Composição química do pó usado no processo de aspersão térmica	54
Tabela 3.2	Parâmetros do processo de aspersão térmica HVOF	55
Tabela 4.1	Resultados da análise por EDS pontual do revestimento FeAl-1, correspondentes à Figura 4.6 (b).	69
Tabela 4.2	Resultados da análise por EDS pontual do revestimento FeAl-2, correspondentes à Figura 4.7 (b).	72
Tabela 4.3	Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (3 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.11 (b).	76
Tabela 4.4	Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (4 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.12 (b).	77
Tabela 4.5	Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (8 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.13 (b).	78
Tabela 4.6	Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (9 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.14 (b).	79
Tabela 4.7	Difusividade de hidrogênio em ferro puro	83

Tabela 4.8	Parâmetros da difusão de hidrogênio no ferro puro e ferro puro revestido via HVOF	87
Tabela 4.9	Difusividade dos aluminetos de ferro	89
Tabela 4.10	Parâmetros da difusão de hidrogênio no aço 1020 sem revestir e revestido à base de Al-Zr	94
Tabela 4.11	Resultados da análise por EDS pontual do revestimento No 1, correspondentes à Figura 4.26 (b).	100
Tabela 4.12	Resultados da análise por EDS pontual do revestimento No 1, correspondentes à Figura 4.27 (d).	101
Tabela 4.13	Resultados da análise por EDS pontual do revestimento No 1, correspondentes à Figura 4.28 (d).	102
Tabela 4.14	Resultados da análise por EDS pontual do revestimento No 2, correspondentes à Figura 4.29 (d).	103
Tabela 4.15	Resultados da análise por EDS pontual do revestimento No 2, correspondentes à Figura 4.30 (d).	104
Tabela 4.16	Resultados da análise por EDS pontual do revestimento No 2, correspondentes à Figura 4.31 (d).	105
Tabela 4.17	Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (3 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.32 (c).	107
Tabela 4.18	Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (4 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.33 (c).	108
Tabela 4.19	Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (8 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.34 (c).	109
Tabela 4.20	Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (9 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.35 (c).	110
Tabela 4.21	Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (3 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.37 (d).	114
Tabela 4.22	Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (4 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.39 (d).	116
Tabela 4.23	Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (8 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.41 (d).	118
Tabela 4.24	Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (9 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.43 (d).	120

1. INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento da economia mundial tem levado ao incremento da demanda energética pelo setor industrial, que por sua vez deriva-se no aumento da exploração, extração, transporte e processamento de combustíveis fósseis sob condições mais severas de trabalho. A preocupação da comunidade internacional indica a tendência de que a demanda global de energia supere a oferta no futuro próximo, enquanto as fontes convencionais se esgotam. Portanto, a indústria mundial do petróleo tem concentrado esforços no desenvolvimento e implementação de tecnologias que conduzem à produção de produtos com maior valor agregado, que atinjam os critérios estabelecidos pelo mercado internacional, considerando os fatores econômicos, de segurança e sustentabilidade do meio ambiente.

Um dos principais problemas nos componentes utilizados no transporte e processamento de petróleo bruto é o ataque (APH) ou fragilização pelo hidrogênio (FPH), sendo agravados nas condições de altas temperaturas e pressão, comprometendo a integridade de componentes estruturais. A ocorrência de este fenômeno está associada à capacidade do hidrogênio atômico em se dissociar e difundir através da rede cristalina dos metais.

Nas teorias de fragilização por hidrogênio, pesquisadores como Zapffe e Sims [1], Troiano [2], Oriani [3, 4, 5], Petch e Stables [6], Beachem [7, 8], Birnbaum [9, 10, 11, 12, 13], Lynch [14, 15], entre outros, concordam que o hidrogênio migra para a área na ponta da trinca, na qual se segrega, contribuindo para a propagação da trinca, reduzindo a resistência mecânica, e induzindo uma fratura intergranular. Portanto, conhecer o mecanismo de transporte de hidrogênio no aço é fundamental para a compreensão do problema da fragilização.

Para garantir o uso seguro e confiável de materiais metálicos em um ambiente contendo hidrogênio sob alta pressão, devem ser desenvolvidas tecnologias que inibam a entrada e/ou transporte de hidrogênio nestes materiais. No estabelecimento do projeto internacional ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*) que visa desenvolver energia a fusão para fins pacíficos, pesquisadores da França, Estados Unidos, Japão, Itália, Alemanha, dentre muitos, desenvolveram novos aços tais como os ferrítico-martensítico de atividade radioativa reduzida (RAFM), OPTIFER, EUROFER e MANET além de revestimentos que atuam como barreira para a permeação do trítio nos módulos

de resfriamento WCLL (*Water Cooled Lead Lithium*). Os resultados obtidos pela comunidade científica internacional no projeto ITER confirmaram a possibilidade de desenvolver revestimentos barreira à permeação de hidrogênio nos aços [16]. Para que o revestimento seja eficiente, o material do revestimento deve possuir uma baixa permeabilidade e um baixo coeficiente de recombinação do hidrogênio [17].

A permeabilidade de hidrogênio nos óxidos é muito menor do que nos aços portanto, o crescimento de camadas de óxido ou a aplicação de revestimentos superficiais com base em óxidos fornecem uma barreira efetiva para a entrada de hidrogênio [17]. Os revestimentos à base de alumínio possuem propriedades atraentes e um potencial desenvolvimento para aplicações estruturais em ambientes em altas temperaturas, em função da alta capacidade de formar camadas de proteção estáveis de óxido de alumínio que atuam simultaneamente como barreira para a permeação e para a corrosão [18, 19].

A família de intermetálicos de aluminetos de ferro e zircônia são alguns dos materiais mais atrativos para desenvolver estes recobrimentos. As propriedades significativas dos aluminetos de ferro são sua excelente resistência à oxidação e corrosão em alta temperatura, baixa densidade, altos pontos de fusão, boa resistência mecânica em alta temperatura, além do baixo custo dos seus elementos [20, 21]. Enquanto que as ligas de Al-Zr fazem parte das ligas mais promissoras dos sistemas de alumínio com os metais de transição, devido à adição do zircônio no alumínio que confere estabilidade termodinâmica das suas fases e uma baixa absorção de nêutrons quando submetidos à radiação. Portanto, as ligas de Al-Zr têm sido consideradas candidatas potenciais para os materiais usados nos reatores nucleares [22]. A grande vantagem econômica que tornou atrativa a aplicação dos revestimentos intermetálicos à base de alumínio para a indústria do petróleo está relacionada à ampliação do tempo de serviço dos componentes, o que também permite a redução dos seus custos de instalação e manutenção.

O interesse em caracterizar a interação do hidrogênio com os revestimentos desenvolvidos para reduzir a fragilização pelo hidrogênio nos componentes estruturais motivou o presente trabalho. Portanto, o objetivo geral da pesquisa foi estudar a influência da adição de camadas de ligas de alumínio (Fe-Al, Al-Zr) feitas por aspersão térmica e pulverização catódica, respectivamente, em substratos ferrosos, analisando a interação do hidrogênio na estabilidade química e propriedades morfológicas dos compósitos revestimento de ligas de alumínio/substrato ferroso. Pretende-se contribuir com o

conhecimento sobre o comportamento destes revestimentos em ambiente contendo hidrogênio. Existem diversos trabalhos na literatura [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29] que abordam a susceptibilidade à corrosão e fragilização pelo hidrogênio de algumas ligas de alumínio como os aluminetos de ferro, no entanto mas é difícil encontrar estudos que tratam dos problemas de difusão de hidrogênio em superfícies modificadas com estes materiais. Portanto, uma análise da sua eficiência na redução da fragilização pelo hidrogênio quando depositados em substratos ferrosos é determinante para prever como estes materiais se comportam quando são expostos em ambiente hydrogenados, além de fornecer uma solução prática, eficaz e economicamente sustentável para reduzir a contaminação pelo hidrogênio nos aços.

Para alcançar este objetivo, amostras de ferro puro e aço carbono foram submetidas aos processos de deposição de uma camada superficial por aspersão térmica e deposição física de vapor, respectivamente, para avaliar propriedades como o meio de proteção contra a fragilização pelo hidrogênio. A caracterização microestrutural, a análise química das superfícies e a interação do hidrogênio com os materiais envolvidos foram realizadas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (DRX) e permeação eletroquímica de hidrogênio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Diversos pesquisadores [30, 31] têm apontado que, para garantir o uso seguro e confiável de materiais metálicos em um ambiente hydrogenado, devem ser desenvolvidas tecnologias que reduzam a entrada de hidrogênio. A deposição de finas camadas de material com baixa difusividade e a modificação superficial por um feixe de íons, que sejam barreira para a permeabilidade de hidrogênio, parecem ser os métodos mais práticos para reduzir ou impedir a fragilização pelo hidrogênio nos metais.

Existem duas rotas para a formação de barreiras que impedem o ingresso de hidrogênio: o crescimento direto de camadas de óxido, nitretos e carbonetos ou a aplicação de revestimentos superficiais. A deposição de não metais como revestimentos superficiais sobre os materiais estruturais é uma das tecnologias mais promissoras sob investigação, já que sua aplicação oferece uma maior variedade de materiais para a formação de barreiras do que o crescimento direto de óxidos sobre o material de substrato de interesse [30].

A deposição de revestimentos é um dos setores mais importantes da engenharia de superfícies para controlar e proteger os materiais dos efeitos degradantes do ambiente. O grau de proteção que os revestimentos fornecem dependerá de fatores como: o ambiente específico no qual esteja imerso, as propriedades mecânicas e químicas do substrato e do revestimento, o método de aplicação do revestimento dentre outros [32]. A seguir se apresentam as características e propriedades das ligas de alumínio usadas neste estudo como barreira para a permeação do hidrogênio.

2.1 Intermetálicos à base de alumínio

Os compostos intermetálicos têm atraído a atenção dos pesquisadores devido as suas propriedades físicas, químicas e mecânicas entre os materiais metálicos e não-metálicos [33]. A natureza ordenada e a estabilidade termodinâmica dos compostos intermetálicos são os fatores que tem tornado esses materiais candidatos potenciais para aplicações estruturais de alta temperatura, por causa da sua excelente resistência à oxidação e corrosão, além da redução da mobilidade das discordâncias e dos processos de difusão à alta temperatura [34, 35].

Os aluminetos são parte importante dos compostos intermetálicos por causa da sua baixa densidade, elevados pontos de fusão, facilidade para formar camadas de óxido

protetoras e especialmente pela perda do ordenamento cristalino em temperaturas próximas às suas temperaturas de fusão. Embora com atrativas propriedades em alta temperatura, os aluminetos possuem uma ductilidade baixa e fratura frágil que limita sua aplicação como materiais estruturais [36, 37, 38, 20] [20, 36-38].

2.1.1 Aluminetos de ferro (Fe-Al)

Os aluminetos de ferro são os intermetálicos de alumínio mais estudados por causa de seu baixo custo, baixa densidade, boa resistência ao desgaste, facilidade de fabricação e resistência à oxidação e à corrosão [39]. As propriedades conferidas aos intermetálicos Fe-Al têm levado sua aplicação estrutural para intervalos de temperatura baixa a intermediária (até 550°C), nos sistemas de exaustão de gás e válvulas pistão nos automóveis, tubulação para trocadores de calor, vasos de pressão para conversão catalítica, turbinas, elementos de aquecimento, além, de barreiras para a corrosão nos componentes das indústrias petroquímica e química [38, 39, 40].

O diagrama de fase binário Fe-Al, apresentado na Figura 2.1, é caracterizado por ter uma solução sólida de ferro e cinco fases intermetálicas Fe-Al estáveis: Fe_3Al , FeAl , FeAl_2 , Fe_2Al_5 e FeAl_3 . A Tabela 2.1 descreve as reações presentes no diagrama de fases binário Fe-Al e suas principais características. O desenvolvimento de revestimentos baseados em compostos intermetálicos do sistema Fe-Al com elevado teor de alumínio (FeAl_2 , Fe_2Al_5 e FeAl_3) para aplicações estruturais é complexo em função da fragilidade à temperatura ambiente (baixa ductilidade e fratura frágil) que ocorre quando o material é exposto ao ar ou ambiente de elevada umidade, tornando sua aplicação restrita [34, 35, 41, 42]. Portanto, os intermetálicos FeAl e Fe_3Al são os mais usados em função da sua estabilidade química e boa resistência à corrosão. O Fe_3Al possui um maior potencial devido à sua relativa maior ductilidade [37]. A Tabela 2.2 apresenta as características dos principais compostos intermetálicos de Fe-Al avaliados neste estudo.

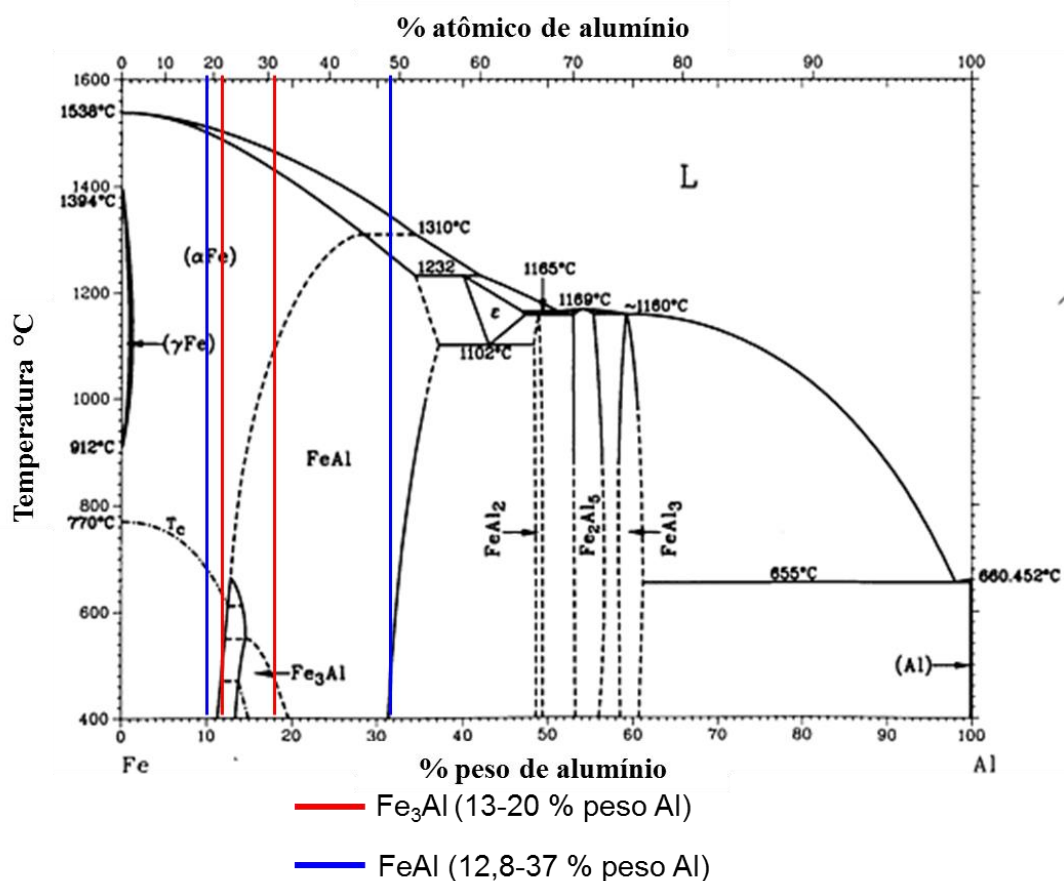


Figura 2.1- Diagrama de fases Fe-Al (Adaptado de [43]).

Tabela 2.1 Reações do sistema Fe-Al (Adaptado de [40]).

Reação invariante	Composição da fase % at. Al			Temperatura [°C]	Tipo de reação
$L + \text{FeAl} \leftrightarrow \varepsilon$	60	52	~58	1232	Peritética
$L + \varepsilon \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5$	68,5	~70,5	~64,5	1165	Eutética
$L \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_3$	~75	~72	~75	~1160	-----
$L \leftrightarrow \text{FeAl}_3 + (\text{Al})$	99,1	76,6	99,97	655	Eutética
$\varepsilon + \text{Fe}_2\text{Al}_5 \leftrightarrow \text{FeAl}_2$	~65	~70	~66,5	1156	Peritetóide
$\varepsilon \leftrightarrow \text{FeAl} + \text{FeAl}_2$	~71	~55	~66	1102	Eutetóide
$L \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5$		71		1169	Congruente
$(\alpha\text{Fe}) \leftrightarrow \text{FeAl}$		23,3		660	Tri crítico
$L \leftrightarrow \delta \text{ Fe}$		0		1538	Fusão
$L \leftrightarrow \text{Al}$		100		660,452	Fusão

Tabela 2.2 Características dos intermetálicos Fe-Al (Adaptado de [40]).

Intermetálico	Estrutura cristalina	Temperatura crítica para ordenamento [°C]	Temperatura de fusão [°C]	Densidade [g/cm ³]	% peso Al
Fe ₃ Al	D0 ₃ (ccc)	540	1540	6,72	13,87
Fe ₃ Al	B2 (ccc)	760	1540	---	
FeAl	B2 (ccc)	1250	1250	5,56	32,57

2.1.2 Intermetálicos de Al-Zr

As ligas de zircônio têm sido amplamente utilizadas em reatores nucleares como materiais para conter os elementos combustíveis e tubulação sob pressão por causa das suas excelentes propriedades mecânicas a altas temperaturas, elevada resistência à corrosão e uma baixa absorção de nêutrons. No entanto, durante a operação, essas ligas apresentaram fragilização pelo hidrogênio, o que limita o tempo em serviço dos reatores. A degradação das ligas de zircônio é atribuída principalmente à formação de hidretos de zircônio, fase frágil que reduz a resistência à fratura, aumentando assim a susceptibilidade ao trincamento [44].

Ligas à base de alumínio vêm sendo amplamente utilizadas como revestimentos na indústria química e petroquímica devido à sua elevada estabilidade térmica e química em muitos ambientes corrosivos. A adição do zircônio ao alumínio otimiza propriedades das ligas de alumínio como o refino do tamanho de grão, inibindo o processo de recristalização, além de conferir a baixa absorção de nêutrons [22, 45].

O diagrama de fase binário Al-Zr apresentado na Figura 2.2 é caracterizado pela existência das soluções sólidas, Zr-β (ccc), Zr-α (hc) e Al (cfc), e dez fases intermetálicas Al-Zr estáveis: Zr₃Al, Zr₂Al, Zr₅Al₃, Zr₃Al₂, Zr₅Al₄, Zr₄Al₃, ZrAl, Zr₂Al₃, ZrAl₂ e ZrAl₃. Dentre estes compostos intermetálicos, o mais estudado é o ZrAl₃ principalmente pelo seu comportamento de aumentar a resistência à degradação pelo hidrogênio [22]. A Tabela 2.3 apresenta as reações presentes no diagrama de fases binário Al-Zr.

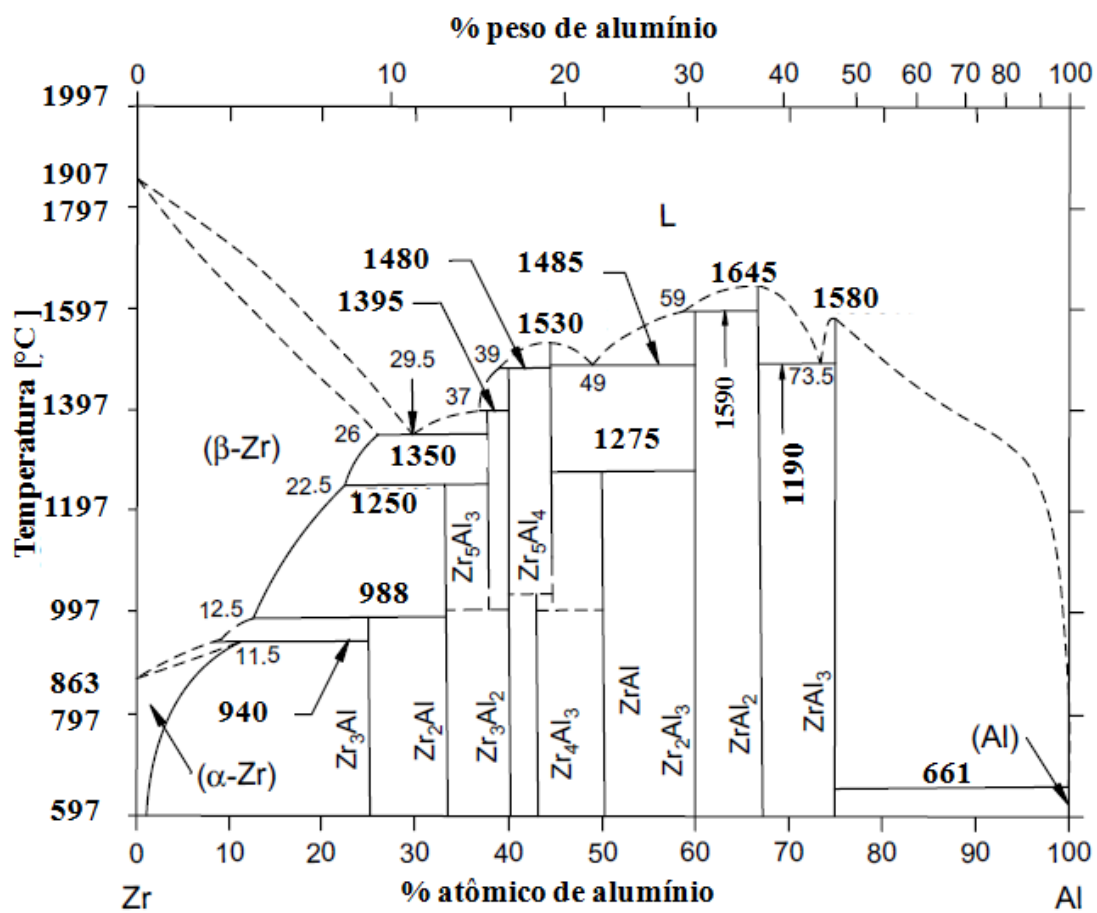


Figura 2.2- Diagrama de fases Al-Zr (Adaptado de [46]).

Tabela 2.3 Reações do sistema Al-Zr (Adaptado de [46]).

Reação invariante	Composição da fase % at. Al			Temperatura [°C]	Tipo de reação
$L \leftrightarrow Zr-\beta$	0			1907	Fusão
$L \leftrightarrow (Zr-\beta) + Zr_5Al_3$	29,5	26	37,5	1350	Eutética
$L + Zr_3Al_2 \leftrightarrow Zr_5Al_3$	~37	40	37,5	1395	Peritética
$L + Zr_3Al_2 \leftrightarrow Zr_5Al_3$	~39	44	40	1480	Peritética
$L \leftrightarrow Zr_5Al_4$	44,4			1530	Congruente
$L \leftrightarrow Zr_5Al_4 + Zr_2Al_3$	49	44,4	60	1485	Eutética
$L + ZrAl_2 \leftrightarrow Zr_2Al_3$	~59	66,7	75	1595	Peritética
$L \leftrightarrow ZrAl_2$	66,7			1645	Congruente
$L \leftrightarrow ZrAl_2 + ZrAl_3$	73,5	66,7	75	1490	Eutética
$L \leftrightarrow ZrAl_3$	75			1580	Congruente
$L + ZrAl_3 \leftrightarrow (Al)$	99,97	75	99,93	661	Peritética
$L \leftrightarrow Al$	100			660	Fusão
$Zr-\beta \leftrightarrow Zr-\alpha$	0			863	Alotrópica
$(Zr-\beta) + Zr_5Al_3 \leftrightarrow Zr_2Al$	22,5	37,5	33,3	1250	Peritetóide
$(Zr-\beta) + Zr_2Al \leftrightarrow Zr_3Al$	12,5	33,3	25	988	Peritetóide
$(Zr-\beta) + Zr_3Al \leftrightarrow Zr-\alpha$	9,2	25	11,5	940	Peritetóide
$Zr_5Al_3 \leftrightarrow Zr_2Al + Zr_3Al_2$	37,5	33,3	40	~1000	Eutetóide
$Zr_2Al_3 + Zr_5Al_4 \leftrightarrow Zr_4Al_3$	40	44,4	42,9	~1030	Peritetóide
$Zr_5Al_4 \leftrightarrow Zr_4Al_3 + ZrAl$	44,4	42,9	50	~1000	Eutetoide
$Zr_5Al_4 + Zr_2Al_3 \leftrightarrow ZrAl$	44,4	60	50	1275	Peritetóide

2.2 Hidrogênio em metais

Os aços possuem uma grande variedade de aplicações que envolvem a presença de H_2 seja na forma gasosa (a altas pressões) ou iônica (em ambiente aquoso) quando submetidos sob condições de alta temperatura. No entanto, a presença deste elemento pode gerar a fragilização pelo hidrogênio, que é um efeito deletério que tem atraído à atenção de físicos, químicos, cientistas de materiais e engenheiros [47, 48].

A presença de hidrogênio no aço é bem conhecida por ser prejudicial para o desempenho global e, mais especificamente, nas propriedades mecânicas do material, isto se deve à queda na ductilidade, transformações de fases e a possibilidade de ocorrência de uma falha catastrófica. Os átomos de hidrogênio possuem uma alta mobilidade em metais sólidos a temperatura ambiente, graças ao seu menor tamanho atômico que faz com que ocupem as posições intersticiais, causando uma expansão da rede do metal, por causa de um mecanismo de difusão intersticial e da contribuição do efeito túnel da mecânica quântica, fato que é de crucial importância para a difusão ou seu aprisionamento pela estrutura cristalina [49, 50, 51, 52]

O hidrogênio se difunde na rede cristalina preferencialmente através dos sítios intersticiais tetraédricos (T), nas estruturas ccc, e octaédricos (O), nas estruturas cfc. A Figura 2.3 apresenta a difusão do hidrogênio através dos sítios intersticiais dos aços, localizando-se nos sítios tetraédricos (T) da ferrita ($Fe-\alpha$) e os octaédricos (O) da austenita ($Fe-\gamma$).

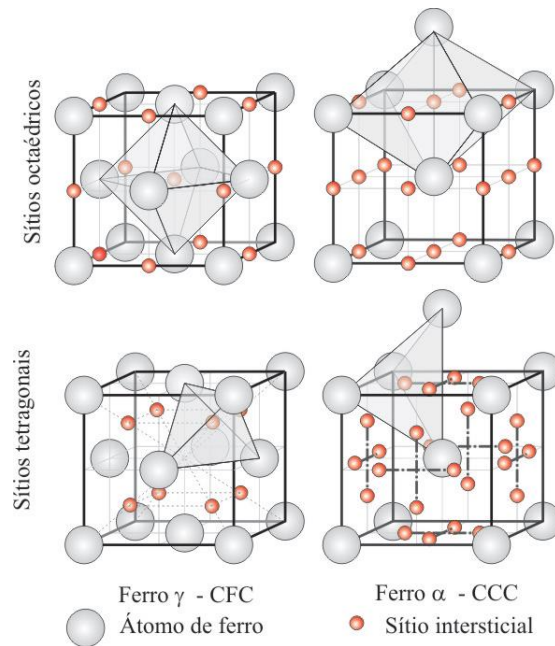


Figura 2.3 Esquema dos sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas cfc e ccc (Adaptado de [53])

O mecanismo que caracteriza o ingresso do hidrogênio nos metais pode estar associado a diferentes processos tais como as reações eletroquímicas, químicas e nucleares, capazes de produzir hidrogênio na forma atômica (H^0) ou protônica (H^+). A Figura 2.4 representa as quatro etapas que descrevem a interação do hidrogênio com o metal, que consiste de adsorção física da molécula de H_2 na superfície do material (Etapa I), seguida de adsorção química dissociativa da molécula em átomos adsorvidos (Etapa II), absorção (penetração através da subsuperfície) (Etapa III) e, subsequentemente, a difusão através do metal (Etapa IV), representadas pelas equações 2.1 a 2.4 respectivamente. A recombinação do hidrogênio pode acontecer entre as etapas II e III [54].

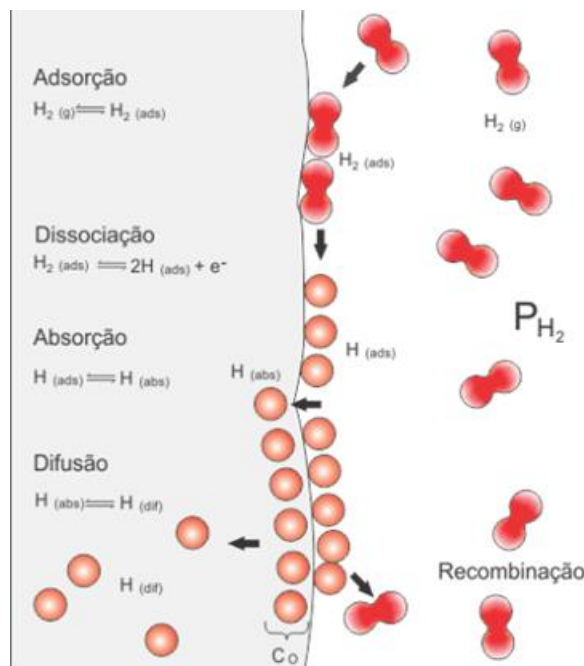


Figura 2.4 Etapas da interação do H₂ e metais (Adaptado de [53])

As reações e respectivas equações envolvidas em cada uma das etapas são:

- | | | |
|--|---|-------|
| (I) Adsorção física | $H_2(g) \leftrightarrow H_2(ads)$ | (2.1) |
| (II) Adsorção química | $H_2(ads) \leftrightarrow 2H^+(ads) + 2e^-$ | (2.2) |
| (III) Penetração através da superfície | $H^+(ads) \leftrightarrow H^+(abs)$ | (2.3) |
| (IV) Difusão no metal | $H^+(abs) \leftrightarrow H^+(Me)$ | (2.4) |

A eficiência da penetração do hidrogênio no interior do metal é fortemente afetada (reduzida) pela recombinação do hidrogênio para formar a molécula. A recombinação do hidrogênio adsorvido ($H^+(ads)$) para a molécula de hidrogênio (H_2) pode ser de caráter química (reação de Tafel) ou eletroquímica (reação de Heyrovsky) como se apresentam nas equações 2.5 e 2.6:



Os efeitos deletérios do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas do ferro e aços foram relatados pela primeira vez por Sir William Thompson (1875), como uma redução na ductilidade e na tensão para fratura, devido à presença de hidrogênio, resultando numa falha catastrófica e prematura durante a aplicação da carga [55]. Desde então, a fragilização por hidrogênio em metais tem sido objeto de estudo.

A fragilização pelo hidrogênio é um resultado da combinação de vários fatores tais como a adsorção superficial, a difusão do hidrogênio através da microestrutura, seu acúmulo nas armadilhas e a posterior decoesão. As interações do hidrogênio com as discordâncias podem modificar o processo de deformação plástica, estabilizar microtrincas, assim como alterar a taxa de endurecimento por deformação e por solução sólida. O grau em que estas modificações causam fragilização vai depender das propriedades e defeitos estruturais do metal. No caso dos aços, o transporte e aprisionamento de hidrogênio são aspectos importantes, que levam à sua fragilização [56, 57].

Os principais fatores que influenciam a fragilização pelo hidrogênio (FPH) correspondem as fontes do hidrogênio que condicionam sua concentração externa ou interna, as reações de transporte do hidrogênio desde a fonte até o sítio que pode originar a FPH e a interação que conduz a FPH (formação de hidretos, decoesão da rede cristalina, interação com as discordâncias, etc). O fator mais importante para ser monitorado é o processo de transporte de hidrogênio, pois é quem controla a chegada do hidrogênio até algum local crítico, seja na superfície ou no interior do material, além de controlar a cinética e a severidade do dano por FPH. Ao dificultar, eliminar ou controlar as reações parciais do processo de transporte, o material será menos susceptível à FPH.

A maioria dos modelos de FPH são baseados na interação do hidrogênio com a estrutura cristalina, portanto tem se desenvolvido diversos estudos nessa linha de pesquisa. Os estudos desenvolvidos e as teorias relacionadas com a FPH têm em comum dois conceitos: a existência de uma concentração crítica e o efeito das armadilhas. A maioria das teorias enunciadas reconhecem que para originar a FPH deve existir um acúmulo de hidrogênio em algum defeito da estrutura cristalina. A concentração de hidrogênio dará origem numa trinca que depois se propagará.

Como mencionado anteriormente, a formação de alguma camada que atua como barreira para o transporte de hidrogênio pode interferir nas reações de superfície, bem seja ao impedir a dissociação da molécula (H_2) em H^+ , o que atrasa consequentemente o ingresso de H na estrutura cristalina do material.

2.3 Difusão no material compósito (multicamadas)

A difusão no estado sólido é descrita a partir das equações das Leis de Fick. A primeira Lei de Fick relaciona o fluxo (J) de uma espécie (átomo, molécula, massa) que

se difunde (ou em difusão) sob condições de estado estacionário, sendo diretamente proporcional ao a gradiente de concentração e inversamente proporcional à espessura da membrana que descreve o caminho percorrido no seu transporte. A segunda Lei de Fick relata a variação da concentração com o decorrer do tempo e a distância percorrida no regime transiente.

A teoria da difusão no material multicamada está baseada nos trabalhos de Carslaw e Jaeger [58], Barrer [59], Crank [60] e Ash et al. [61] que descrevem seu comportamento no estado estacionário. Os autores estabeleceram os seguintes princípios:

1. Se considera um material composto constituído por **n** camadas, de espessura $L=L_1+L_2$, e coeficientes de difusão $D_1, D_2, ..., D_n$, como se apresenta na figura 2.5.

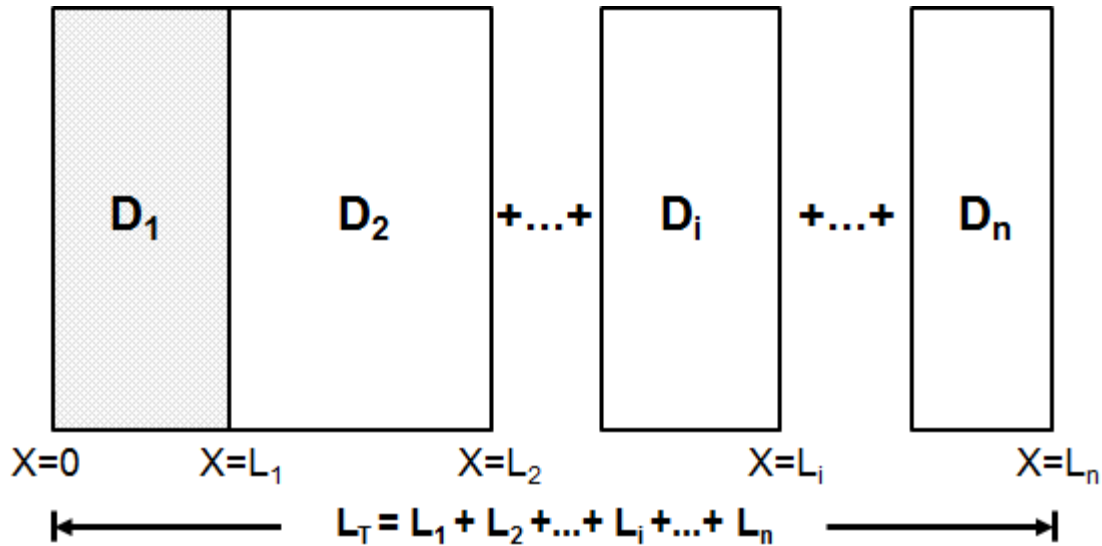


Figura 2.5- Esquema do processo de difusão em multicamada (Adaptado de [62])

A equação da primeira Lei de Fick aplicada no material composto é representada na equação 2.6:

$$J(x) = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{D_i \Delta C_i}{L} \quad (2.6)$$

onde:

ΔC_i é a variação da concentração através do material composto

2. Assume-se que o fluxo através da i-ésima camada é o mesmo de qualquer camada ($J = J_1 = J_2 = J_n$) e o D_i é independente da concentração, tal que a queda da

concentração através da membrana ou compósito (ΔC_i) é igual à soma das quedas através de cada uma das camadas que compõem. A resistência para a difusão de cada camada é $R = L / D$ como se apresenta na equação 2.7.

$$\Delta C_i = \frac{J \cdot L_1}{D_1} + \frac{J \cdot L_2}{D_2} + \dots + \frac{J \cdot L_n}{D_n} = J(R_1 + R_2 + \dots + R_n) \quad (2.7)$$

3. Supondo-se que não há resistência para a difusão na interface das camadas, a resistência da difusão de toda a membrana é a soma das resistências das camadas separadas (R_1, R_2, \dots, R_n) logo, a resistência à difusão por ser representada pela equação 2.8.

$$\frac{L_T}{\bar{D}} = \frac{L_1}{D_1} + \frac{L_2}{D_2} + \dots + \frac{L_n}{D_n} \quad (2.8)$$

onde:

\bar{D} é o coeficiente de difusão efetivo do material compósito

L_T é a espessura do material compósito

2.4 Tratamento de superfícies

Os tratamentos superficiais, sejam resultado da deposição de um revestimento ou produto de uma modificação da superfície do substrato, têm sido economicamente atraentes e de grande importância para a indústria geral. Uma vez que a superfície dos materiais controla a sua vida útil, o objetivo é melhorar as propriedades físicas, mecânicas (dureza, resistência à fadiga e desgaste) e químicas (resistência à corrosão e aos produtos químicos) das superfícies tratadas como resultado das alterações microestruturais e químicas induzidas pelos processos nessas regiões [63, 64].

Cada processo tem suas vantagens, desvantagens e aplicações. No entanto, os critérios de aceitação dos revestimentos são caracterizados por uma boa aderência, baixa porosidade e compatibilidade com o substrato durante a deposição e o tempo de serviço (coeficiente de expansão térmica, geometria, degradação química). A seguir serão apresentados os princípios e características dos filmes obtidos pelos processos de deposição por aspersão térmica por chama de alta velocidade (HVOF) e pulverização catódica por *magnetron*.

2.4.1 Aspersão térmica de alta velocidade (HVOF)

A *American Welding Society* define a aspersão térmica como um grupo de processos em que partículas, de materiais metálicos ou não metálicos, finamente divididas em estado fundido ou semifundido, são depositadas sobre um substrato preparado para formar um revestimento [65]. Os processos de aspersão térmica são classificados principalmente de acordo com o método de geração de energia: combustão, arco elétrico e por plasma, tal como se apresenta na Figura 2.6.

Cada um dos processos de aspersão térmica apresenta características próprias, tais como entalpia (densidade de energia do processo que afeta a taxa de deposição), temperatura e velocidade, condições que por sua vez conferem características únicas nos revestimentos para cada processo como aderência, porosidade, inclusões (geralmente óxidos), dureza, entre outros. A adequada seleção do processo de aspersão térmica é determinada pelos seguintes fatores: o material do revestimento a depositar (natureza, ponto de fusão, morfologia ou tamanho do pó, massa), os requerimentos de desempenho do revestimento apropriados com as condições de serviço, o tamanho da peça a revestir, a portabilidade do equipamento e a economia dos consumíveis [66].

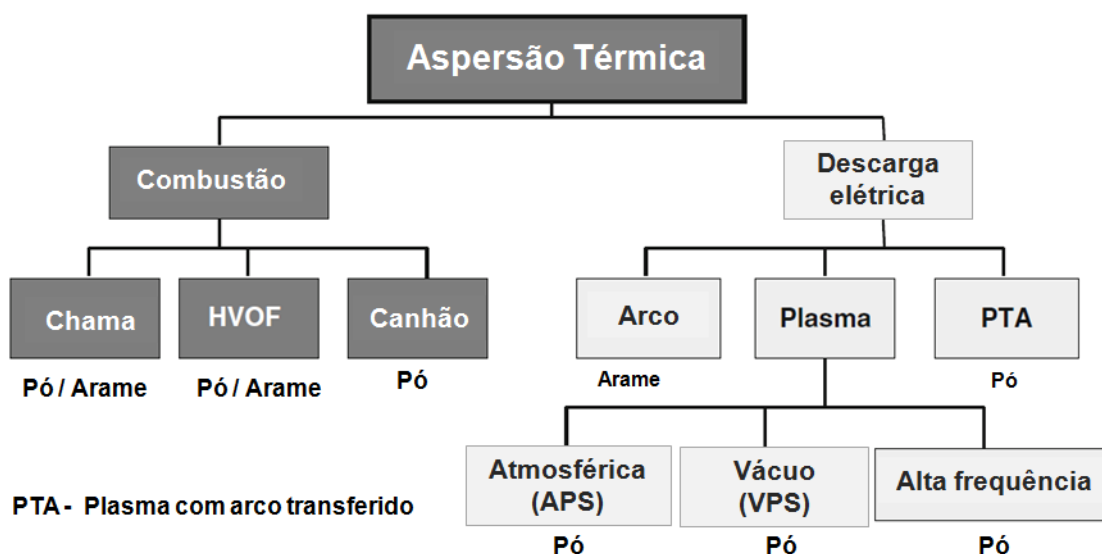


Figura 2.6 Classificação dos processos de aspersão térmica (Adaptado de [67]).

O princípio que fundamenta os processos de aspersão térmica baseia-se no aquecimento de uma carga de material a depositar, na forma de pó, vareta ou arame, que é projetado a uma alta velocidade contra a superfície a revestir. As partículas fundidas ou semifundidas chocam-se contra o substrato, deformam-se e formam finas panquecas

(*splats*) que aderem na superfície previamente ativada do substrato, sobrepondo-se e interligando-se conforme se solidificam rapidamente. A espessura do revestimento é formada pela aglomeração das panquecas que se depositam subsequentemente, uma em cima das outras, através dos passes múltiplos, formando uma estrutura lamelar [67]. Um esquema do processo de aspersão térmica é apresentado na Figura 2.7.

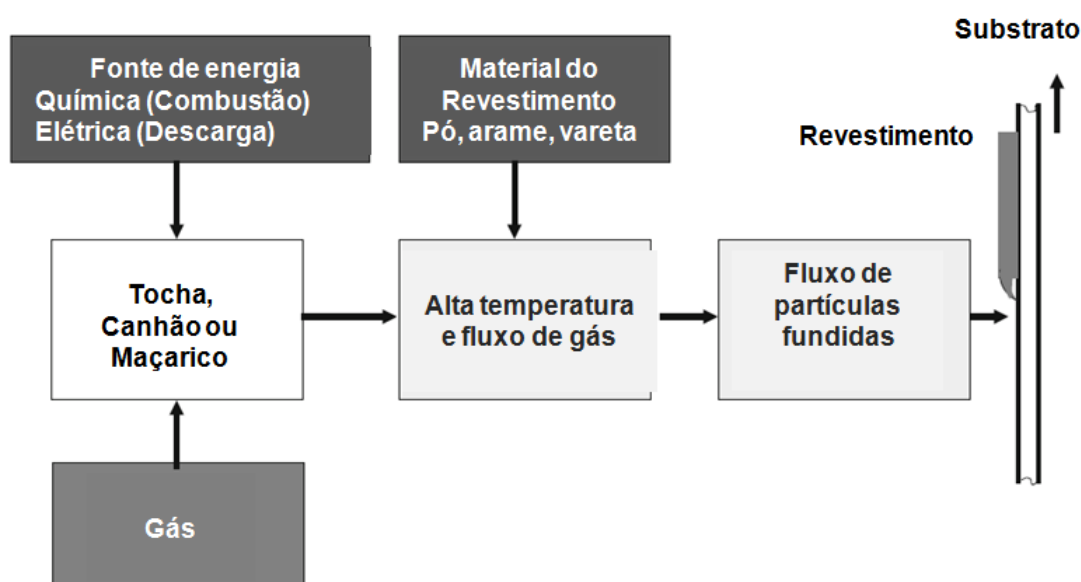


Figura 2.7- Esquema dos processos de aspersão térmica (Adaptado de [67]).

2.4.1.1 Características dos revestimentos por aspersão térmica

A qualidade dos revestimentos depositados pelos processos de aspersão térmica é determinada principalmente pela condição superficial do substrato (superfície limpa e ativada), características do material a depositar (morfologia e tamanho de partícula), além dos parâmetros do processo, temperatura e velocidade de aspersão das partículas. As estruturas lamelares, formadas pela aglomeração de camadas de panquecas solidificadas nos revestimentos aspergidos, contêm uma série de defeitos intrínsecos ao processo. A Figura 2.8 apresenta o esquema da seção transversal de um revestimento produzido por aspersão térmica, onde se identificam defeitos como porosidade, inclusões, partículas não fundidas, dentre outras. A seguir são descritas cada uma das características que influenciam nas propriedades dos revestimentos.

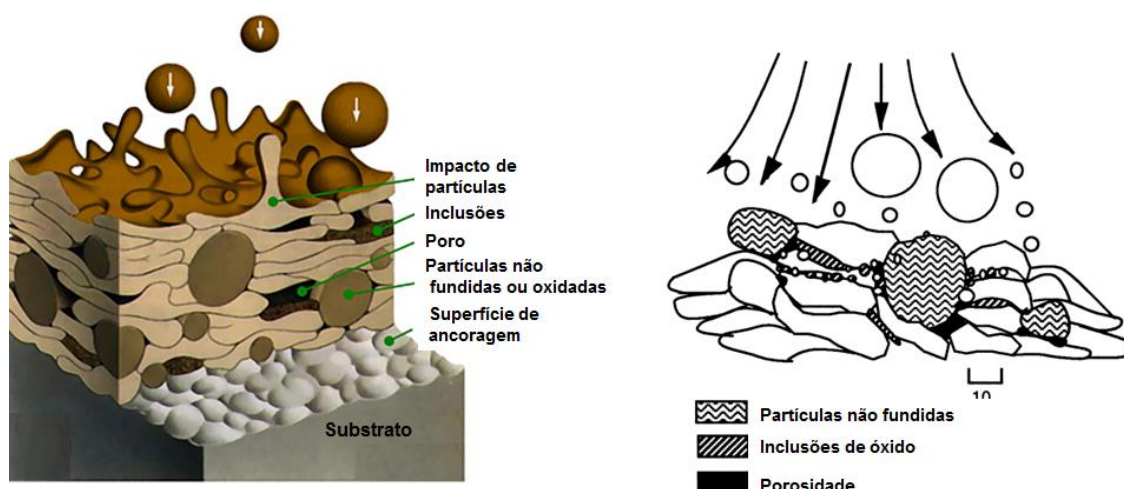


Figura 2.8- Esquema da estrutura lamelar e defeitos apresentados nos revestimentos produzidos por aspersão térmica (Adaptado de [66, 68]).

As panquecas, formadas pelo impacto das partículas aquecidas sobre o substrato, se sobrepõem, solidificam e aderem umas as outras para formar uma camada de revestimento contínua. As gotículas do material fundido que atingem a superfície do substrato são geralmente esféricas, ao impactar deformam-se e se tornam achatadas, espalham-se e preenchendo os interstícios subjacentes entre as panquecas. Por outro lado, a forma e a quantidade de panquecas nos revestimentos é um indicativo do grau de fusão das partículas ao impactar no substrato, além de determinar a coesão e a porosidade [66]. Portanto, a formação das panquecas é um dos fatores mais determinantes nas características e propriedades finais dos revestimentos.

A presença de inclusões de óxidos é visualizada na seção transversal dos revestimentos como fases escuras, de forma alongada com aparência de cordas. A formação dos óxidos ocorre pela interação das partículas aquecidas com o ar durante a deposição. A oxidação pode ser reduzida se a aspersão for realizada numa atmosfera controlada ou de baixo vácuo, o que promove uma boa adesão. No entanto, o elevado custo dos equipamentos para estas atmosferas controladas e a limitação do tamanho das peças a revestir em função do tamanho da câmara, fazem com que seja mais realizado ao ar livre. À medida que as partículas espalham-se pelo impacto com o substrato, a superfície do filme de óxido fratura-se, tornando-se assim parte do depósito na forma de gotículas solidificadas nas panquecas. Inclusões de óxidos aumentam a dureza do

revestimento, resultando em revestimentos frágeis, além de interferir na coesão entre panquecas, levando a diminuir a força coesiva do revestimento [66].

A formação de porosidade pode apresentar diversas origens. Como o acúmulo de ar nas cavidades do depósito na sobreposição das panquecas, ou pode estar relacionada com os vazios gerados na aglomeração de partículas sólidas ou solidificadas no revestimento. A porosidade também pode ser causada por tensões térmicas resultantes de contrações no processo de solidificação das panquecas ou pelas camadas de óxido localizadas entre panquecas. As tensões residuais, produto da contração no processo de solidificação ou diferenças entre os coeficientes de expansão térmica, podem conduzir ao trincamento do revestimento. A porosidade pode se apresentar como cavidades isoladas ou interconectadas, que atuam como caminhos de curto circuito para que diversas espécies químicas penetrem até a superfície do substrato, reduzindo assim a resistência e vida útil do sistema revestimento-substrato [66]. Os fatores determinantes na aparição dos poros estão relacionados com o estado fundido das partículas que impactam a superfície do substrato e o nível de oxidação das partículas antes do impacto da partícula seguinte.

A compreensão das características inerentes ao processo de aspersão térmica descritas anteriormente serve para desenvolver alguns mecanismos de controle. É importante considerar que a maioria das falhas nos revestimentos acontece na interface revestimento-substrato, pois é onde existe a maior quantidade de descontinuidades no sistema. A rugosidade é um fator importante na aderência do revestimento no substrato uma vez que ela aumenta a área superficial, o que incrementa a probabilidade que ocorram interações favoráveis entre as partículas e o substrato.

2.4.2 Deposição física em fase de vapor (PVD)

A deposição física de vapor (PVD), chamada também deposição atomística ou molecular, reúne um grupo de processos para depositar filmes finos sólidos através da condensação do material no estado de vapor sobre a superfície de um substrato. A espessura dos filmes depositados pelos processos PVD vão desde a ordem de grandeza dos nanômetros até microns para revestimentos ou estruturas multicamadas [32].

Os processos de deposição por PVD se fundamentam na atomização, por um processo físico térmico ou de colisões (resistência elétrica, laser, feixe de elétron, descarga por arco), do material a partir de alvos sólidos, onde seus átomos ou moléculas são transportados e direcionados, sob a forma de vapor por meio de um ambiente gasoso de baixa pressão ou de vácuo, para a superfície do substrato, local onde acontece sua condensação formando assim uma camada do material [32].

Os principais processos de deposição PVD são: deposição por evaporação a vácuo, por pulverização catódica, por arco elétrico e por metalização iônica e por feixe de íons como é representado na Figura 2.9.

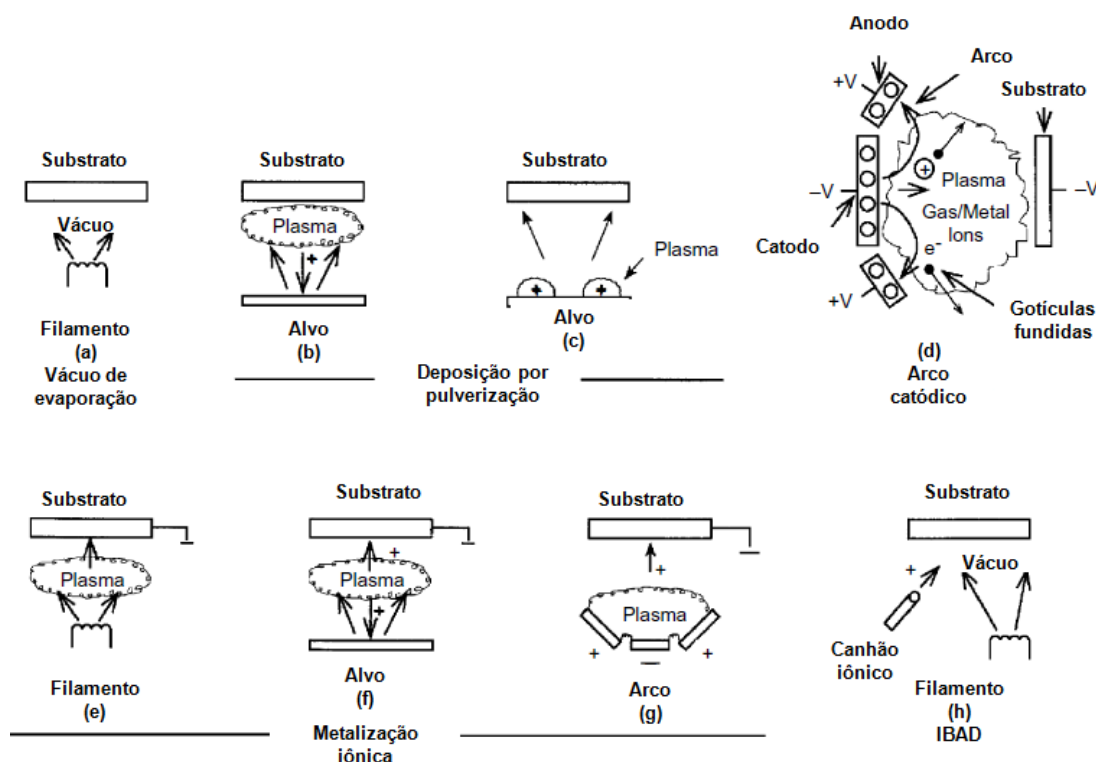


Figura 2.9- Processos de deposição PVD por (a) evaporação a vácuo, (b) e (c) pulverização catódica, (d) arco elétrico, (e), (f) e (g) metalização iônica e (h) feixe de elétrons com fonte térmica e bombardeio de íon por canhão (Adaptado de [32]).

A seguir se apresentam as principais características do processo de deposição por pulverização catódica (“*Sputtering*”).

2.4.2.1 Deposição por pulverização catódica (*Sputtering*)

A técnica de deposição por pulverização catódica é um processo atômico (vaporização física) onde as partículas neutras (átomos, moléculas) da superfície de um alvo sólido são ejetadas pela transferência de momento que resulta pelo bombardeio atômico, o qual é geralmente um íon no estado gasoso, que são acelerados por um plasma. A deposição por pulverização catódica pode se realizar nas seguintes condições [32]:

- Estabelecimento de vácuo ($< 10^{-5}$ Torr) através de um feixe de elétrons;
- Ambiente de baixa pressão (< 5 mTorr) onde as partículas atomizadas são transportadas desde o alvo até o substrato, sem que se apresentem colisões entre partículas;
- Ambiente de alta pressão ($5 \text{ mTorr} < P < 5 \text{ mTorr}$) onde acontecem colisões entre as partículas ejetadas antes de chegar ao substrato.

Entre os sete tipos de configurações da técnica de deposição por pulverização catódica, se destaca o sistema de pulverização por corrente contínua assistido por um campo magnético (*Magnetron Sputtering*) como mostra na Figura 2.10.

O processo de pulverização catódica consiste numa câmara onde o material alvo e o substrato a revestir são conectados a uma fonte de corrente contínua sob uma atmosfera de gás argônio e pressão controlada. A aplicação de uma tensão no gás produz uma descarga luminescente, formando-se uma região eletricamente neutra contendo íons de argônio (Ar^+), elétrons e o plasma, Figura 2.11. Pela configuração das conexões elétricas entre o alvo e substrato, catodo (-) e anodo (+), respectivamente, os íons de argônio são acelerados contra o alvo, arrancando-lhe átomos. Na trajetória dos átomos na direção do substrato acontecem colisões entre eles na atmosfera de plasma, desviando sua trajetória para o substrato além da perda da energia, o que reduz a eficiência da deposição. As colisões entre átomos na atmosfera do plasma podem ocasionar contaminação no substrato a revestir. Alguns elétrons de alta energia podem bombardear e interagir com a superfície da câmara de descarga, geralmente de aço inoxidável, produzindo radiação, aquecimento e a deposição de material indesejável no filme.

A técnica de pulverização catódica por corrente contínua assistida por um campo magnético (*Magnetron Sputtering*) surge como solução aos problemas relatados anteriormente. A pulverização por *Magnetron Sputtering* se caracteriza pela existência de um campo magnético, gerado pelo posicionamento de ímãs abaixo do alvo, que confina os elétrons na região de ionização mostrado na Figura 2.11, incrementando a densidade de elétrons e consequentemente a taxa de deposição. Outra vantagem do uso destes magnetos está relacionada a formação de um plasma denso nas proximidades do cátodo a baixas pressões de gás, de modo que os íons podem ser acelerados a partir do plasma para o cátodo, sem a perda de energia devido à colisões, evitando o aquecimento e contaminação do filme depositado.

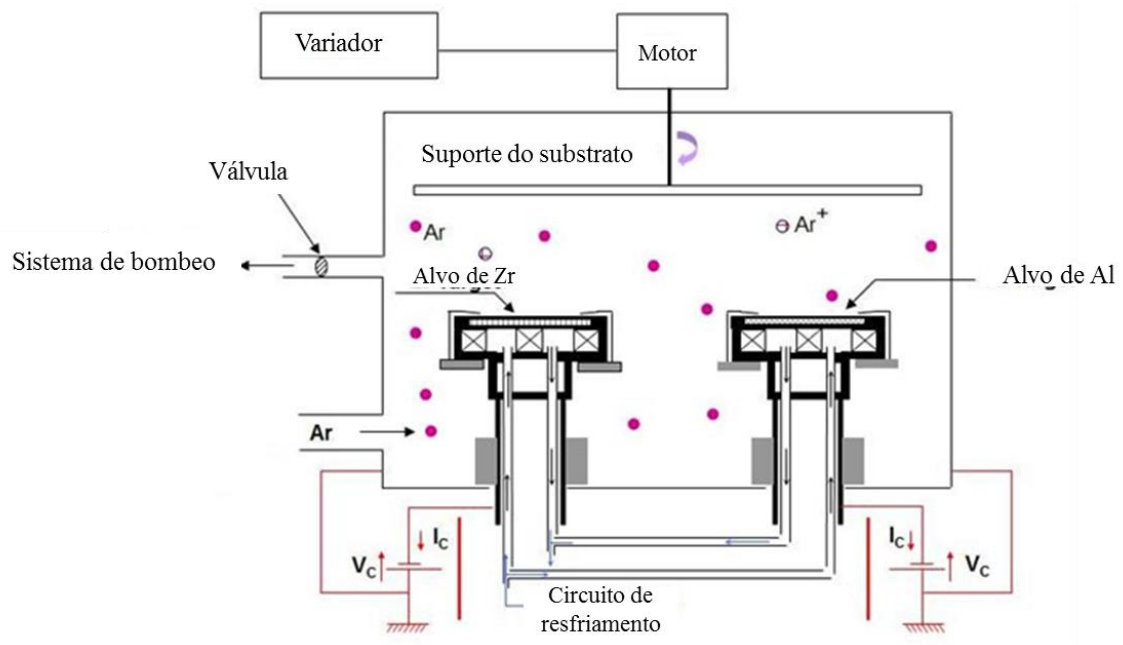


Figura 2.10- Esquema da câmara de descarga elétrica do processo de deposição por pulverização catódica com *Magnetron Sputtering* (Adaptado de [69]).

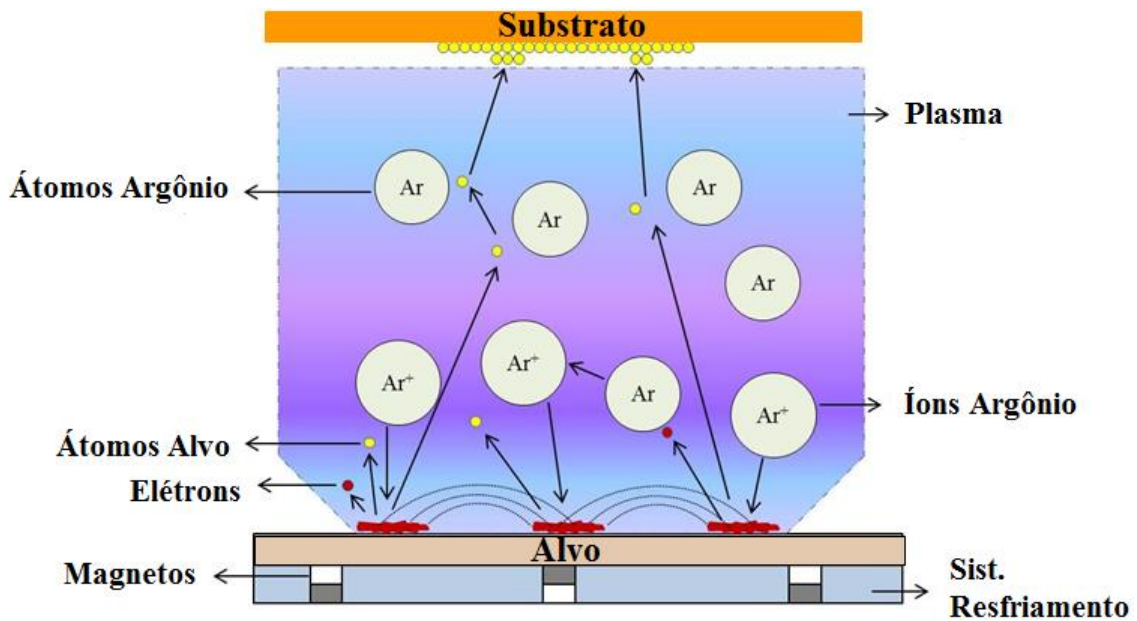


Figura 2.11- Esquema da interação do bombardeio iônico entre o alvo, a atmosfera gasosa e o substrato na deposição por *Magnetron Sputtering* (Adaptado de [70])

2.4.2.2 Formação e características dos filmes por pulverização catódica (*Sputtering*)

Durante o processo de deposição por pulverização catódica, o substrato e as camadas de filme posteriores são bombardeados com várias espécies, como mostrado na Figura 2.11. No entanto, o filme pode conter alguns contaminantes além das espécies iônicas a depositar. A formação do filme resulta na ocorrência de uma série de etapas denominadas como nucleação, crescimento e coalescência de “ilhas” de material condensado.

Na etapa de nucleação, alguns átomos ou moléculas se unem e formam pequenos grupos de “ilhas” de material condensado na superfície do substrato. A fase de crescimento se apresenta no decorrer do processo de deposição, quando os núcleos de material condensado crescem até atingir um tamanho subcrítico pela incorporação de mais átomos vindos das colisões (bombardeio iônico). A fusão das ilhas de material condensado é gerada pela sua coalescência, que podem produzir zonas heterogêneas e textura cristalográfica pela concentração e concorrência entre ilhas que coalescem. Todas estas fases são importantes na determinação das propriedades do material do filme depositado.

Os filmes podem apresentar um crescimento cristalino epitaxial ou amorfo. O crescimento epitaxial refere-se ao crescimento de filmes monocristalinos onde os átomos

das ilhas de material condensado possuem mobilidade suficiente para formar uma estrutura cristalina. O crescimento do filme amorfo está relacionado com a falta de mobilidade dos átomos de material condensado na superfície do substrato para formar uma estrutura cristalina. Os filmes amorfos são de especial interesse neste estudo como barreiras para a difusão do hidrogênio uma vez que o mecanismo de difusão por curto circuito nos contornos de grão é bloqueado pela inexistência da estrutura cristalina.

2.4.2.3 Microestrutura dos filmes por pulverização catódica (*Sputtering*)

A estrutura desenvolvida no crescimento dos filmes vai depender dos materiais envolvidos, alvo e substrato, da relação entre a temperatura do substrato e a temperatura de fusão do material alvo ($T/T_{\text{fusão}}$), grau de saturação do vapor (pressão do argônio) e fatores relativos à dinâmica do processo como a mobilidade das espécies na superfície e no volume. A relação entre a temperatura do substrato e a temperatura de fusão do material alvo ($T/T_{\text{fusão}}$) é um fator determinante na ancoragem das partículas ejetadas, enquanto que a pressão de argônio determina a estabilidade térmica das partículas no sistema que estabelece o estado de tensões no filme [71, 72].

O modelo estrutural proposto por Thornton [73] para a caracterização dos grãos no processo de pulverização por *Magnetron Sputtering* em função dos parâmetros do processo é apresentado na figura 2.12. Este modelo apresenta 4 zonas claramente distinguíveis: zona I, II, III e uma de transição (T). Este modelo não representa uma sequência do processo de crescimento do filme.

A zona I se caracteriza por uma estrutura de grãos colunares cônicos separados por poros ou vazios, que é estabelecida pela baixa relação ($T/T_{\text{fusão}}$) e uma elevada pressão de argônio, além da presença de contornos de grão pouco delimitados ocasionado pela rugosidade do substrato. A estrutura é descrita como colunar porosa, conforme mostra a Figura 2.13 (a).

A zona II se apresenta nas condições de uma relação ($T/T_{\text{fusão}}$) relativamente elevada e uma pressão de argônio intermediária, que incrementa a mobilidade dos átomos, permitindo a ocorrência dos processos de difusão na superfície. A estrutura possui uma aparência colunar, mais não existem vazios entre as colunas. A estrutura é descrita como colunar densa.

A zona III apresenta uma relação ($T/T_{\text{fusão}}$) ainda mais elevada do que a zona II, onde acontecem os processos de recristalização e crescimento dos grãos, existindo uma transição do processo de difusão de superfície para o volume, resultando em grãos com uma maior simetria. A estrutura é descrita como totalmente densa, Figura 2.13 (b). [32, 71, 72].

Por fim, a zona de transição (T) se define por uma estrutura de grãos mais densos e contornos de grão mais delimitados.

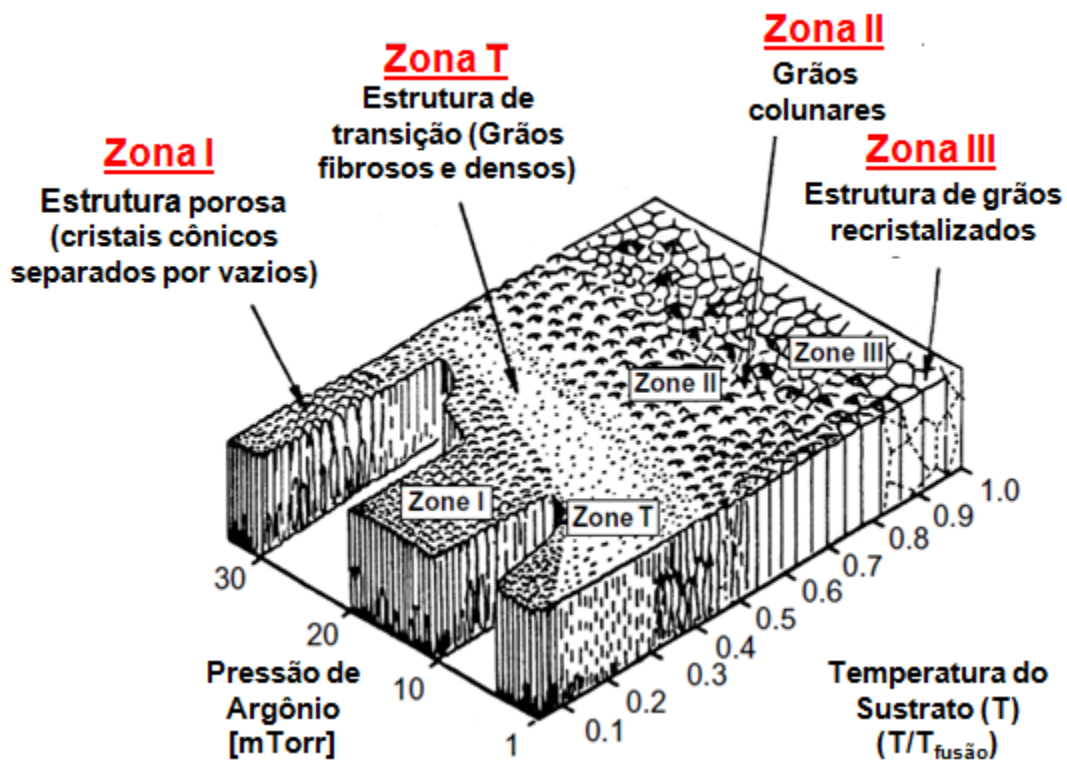


Figura 2.12- Esquema do modelo Thornton para evolução do filme na deposição por *Magnetron Sputtering* (Adaptado de [72]).

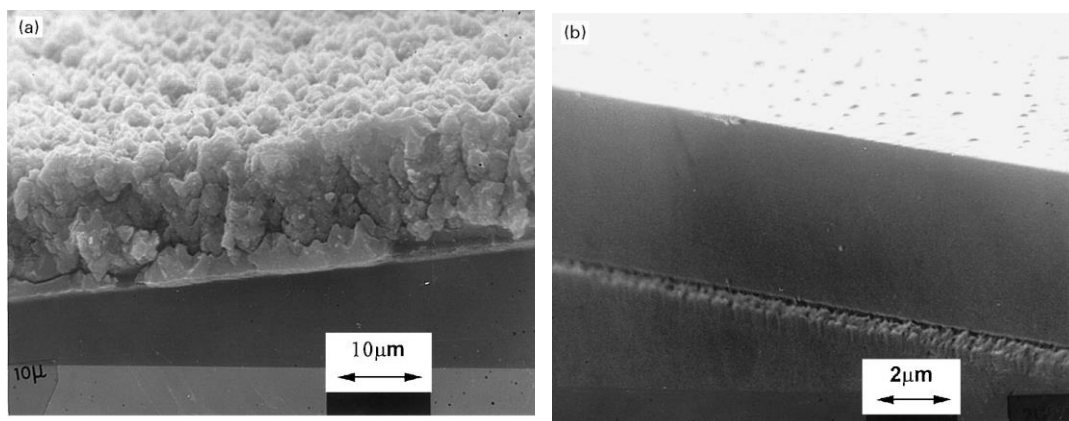


Figura 2.13- Micrografia da seção transversal de depósitos Al_2O_3 por *sputtering* que caracteriza as zonas (a) I-colunar porosa, (b) III-densa (Adaptado de [71])

2.5 Revestimento barreira para a permeação do hidrogênio

Óxidos, tais como Al_2O_3 e Cr_2O_3 , ou carbonetos, como SiC ou TiC, têm sido propostos como barreiras para a absorção de hidrogênio. Entre os metais, o tungstênio e o ouro foram sugeridos por possuírem uma menor permeabilidade do que o aço, justificando-se como candidatos de materiais para barreiras de hidrogênio [31, 74].

Verguese *et al.* [75], ao avaliarem a permeação de hidrogênio através de dois sólidos não metálicos, o óxido de alumínio e carboneto de silício, identificaram que tanto o SiC como Al_2O_3 sintetizado possuem permeabilidade de hidrogênio muito abaixo dos valores reportados em metais, sugerindo que esses materiais poderiam ser barreiras efetivas de trítio em reatores de fusão.

Vários pesquisadores têm estudado as propriedades de transporte do hidrogênio em alumina. Roy e Coble [76] determinaram a solubilidade do hidrogênio em $2,5 \exp(-8,024/T) \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-3} \text{ MPa}^{-1/2}$ no pó de alumina pura (99,99%) comprimido isostaticamente a quente. Fowler, Chandra e Elleman [77] obtiveram coeficientes de difusão para pós de alumina monocristalina, policristalina, e alumina dopada com MgO. Os pesquisadores observaram que a difusão é mais rápida nas amostras em pó, o que sugere que os contornos de grão podem proporcionar caminhos de difusão de curto-circuito. Os autores também observaram que a difusividade de alumina dopada com MgO foi 4 a 5 ordens de grandeza maior do que alumina pura, concluindo que a pureza dos

revestimentos de barreira tem grande importância no processo de permeação de hidrogênio.

Forcey et al. [78] demonstraram que Al_2O_3 é um dos materiais mais promissores para formar barreiras de permeabilidade do hidrogênio ao investigar a eficácia das camadas de alumínio sobre os aços AISI 316L e DIN 14914. Neste estudo, os autores comprovaram que a permeação através dos aços aluminados reduziu de 3 a 4 ordens de grandeza pela formação de uma camada de óxido superficial de até $1\mu\text{m}$ de espessura. A camada de óxido formada possui a capacidade de se regenerar, pela difusão de átomos da interface subjacente à camada, seguido de um processo de oxidação.

Perujo e Forcey [30, 31, 74] estudaram a eficácia de vários revestimentos depositados em materiais de interesse para a tecnologia de fusão como barreiras para permeabilidade. Os materiais de revestimento estudados foram Al_2O_3 , TiC e uma bicamada de TiC/TiN depositado por cementação, deposição de vapor químico (CVD) e pulverização por plasma à vácuo (VPS). Os autores analisaram a eficácia do óxido que cresce diretamente sobre a superfície do substrato. Os estudos foram realizados no intervalo de temperatura de 515 a 742 K usando deutério a pressões no intervalo de 1 a 50 kPa. A redução mínima obtida na permeação foi de uma ordem de grandeza para Al_2O_3 , TiC e TiC/TiN depositado por CVD num aço AISI 316L, e a máxima foi de três ordens de grandeza obtidos por uma camada de alumínio depositada por VPS em MANET (*Martensitic Alloy for the Next European Torus*) como mostra a Tabela 2.4.

De todos os revestimentos estudados, o método de aluminização, dependendo das condições do revestimento, parece ser o mais promissor por ser um processo industrial bem conhecido, podendo ser obtidas camadas superficiais altamente adesivas e com a ductilidade necessária. Perujo e Forcey [30, 31] indicaram que, embora ainda não seja claro se a eficácia destes revestimentos é devido à camada de alumineto ou pela camada de óxido da superfície, é muito provável que seu bom desempenho esteja relacionada com a presença da camada de óxido da superfície. Adicionalmente, também observaram que esta camada tem a capacidade de regeneração *in situ* e encontraram a viabilidade tanto para aluminizar os componentes antes da montagem, por exemplo por cementação ou pulverização por plasma, como aluminizar *in situ*, ou seja por pulverização de plasma seguido de um tratamento térmico.

A outra técnica muito promissora é a oxidação a partir do material do substrato, especialmente para os aços com um elevado teor de cromo, como foi demonstrado pela grande redução por oxidação obtida no aço MANET. Uma desvantagem desta técnica é que os filmes de óxido tendem a não ser muito resistentes ao choque térmico ou a ciclos térmicos. Como eles são utilizados no ambiente de redução de um reator de fusão, uma vez quebrado, não podem refazer-se eficazmente [31].

Tabela 2.4 Comparação da efetividade dos revestimentos como barreira para permeação. (Adaptado de [30])

Revestimento Barreira	Método de revestir	Espessura do revestimento (μm)	Material do substrato	Espessura do substrato (mm)	Fator de redução
TiC ^a	CVD	1-2	TZM	0,1	10
TiN+TiC	CVD	3	AISI 316L	1,0	10
Al ₂ O ₃ +TiN+TiC	CVD	6	AISI 316L	1,0	10
Al ₂ O ₃ ^a	CVD	80	AISI 316L	1,0	10
	Cementação				
Al ₂ O ₃ ^b		100	AISI 316L	1,0	100
Al ₂ O ₃	VPS	≈ 0,04	MANET	2,0	100-1000
Cr+ Mn oxides	Oxidação em H ₂ (1ppm O ₂) a 810 K	-	MANET	Cilindro de diâmetro 6 mm e comprimento 60 mm	100

Nota: ^a corresponde que não se encontrou alguma diferença quando a camada estava em contato com Pb-17Li; ^b corresponde que não

teve uma adequada eficiência quando esteve em contato com Pb-17Li devido à presença de rachaduras.

Resultados satisfatórios foram obtidos em revestimentos de carbetos, nitretos e óxidos aplicados aos metais, como mostrado na Tabela 2.5. Os melhores resultados foram relatados nos revestimentos intermetálicos, tais como aluminetos e revestimentos cerâmicos de titânio, aplicados aos metais, que geraram fatores de redução de permeação (PRFs) de até 4 ordens de grandeza, associado à boa durabilidade [79].

Tabela 2.5 Revestimentos considerados barreira para a permeação de hidrogênio e trítio (Adaptado de [79]).

Revestimento Barreira	Metal Base	Redução da Permeação (PRF)
Alumineto (ou Al_2O_3)	SS316, MANET, TZM, Hastelloy-X, Ni	10 acima de 10.000
TiC, TiN, TiO_2	SS316, MANET, TZM, Ti	Menores do que 10 acima de 10.000
Cr (ou Cr_2O_3)	SS316	10
Si	Steels	10
Bn	304SS	100
Sn	Aço ferrítico	Degrada rápido
H_3PO_4 Vidro	304SS	100 (instável)
N	Iron	10-20

Na Figura 2.14, Holleberg et al. [79] compararam as permeabilidades relativas de dois tipos de carbeto de silício, KTSiC e Beta SiC, e alumina (Al_2O_3) com os do aço inoxidável 316 (SS316). Determinou-se que as permeabilidades dos materiais cerâmicos são quase dez ordens de grandeza mais baixas do que a do metal. Consequentemente, um revestimento fino destas cerâmicas poderia, teoricamente, reduzir a permeabilidade de uma folha de metal por um fator até seis ordens de grandeza.

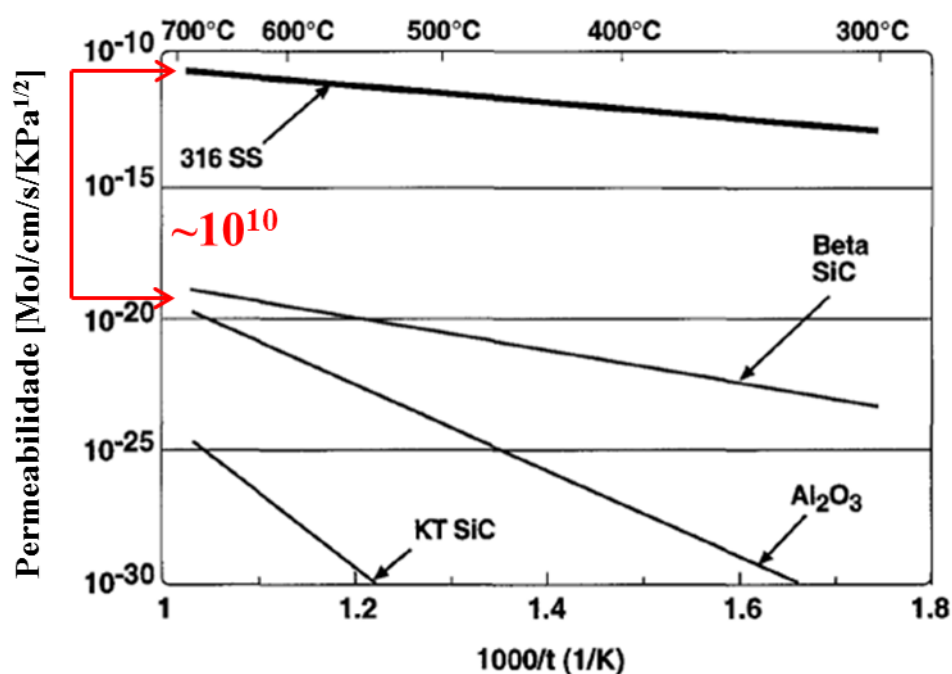


Figura 2.14 Comparação da permeabilidade do aço inoxidável 316 (SS316), carbeto de silício (KT SiC, Beta SiC) e alumina (Al_2O_3) (Adaptado de [79]).

Vários pesquisadores perceberam que ligas à base de ferro contendo alumínio geraram barreiras de óxido mais adequadas para diminuir a difusão de hidrogênio. Van Deventer e Maroni [80, 81] e McGuire [82] foram alguns dos primeiros pesquisadores que mediram reduções significativas de permeação de hidrogênio no aço inoxidável aluminizado, pela formação de intermetálicos de alumínio que diminuem a permeabilidade de hidrogênio. Compostos intermetálicos de alumínio geram-se pela difusão controlada de alumínio para o metal do substrato, de tal modo que um gradiente de teor de alumínio é gerado a partir da composição do metal de base de 38 a 80% em peso de alumínio na superfície.

A deposição de alumínio no metal de substrato pode ser conseguida por uma variedade de técnicas: imersão em alumínio fundido (*Hot Dipping*), a precipitação a partir de metal líquido, pulverização a chama, pulverização de plasma a vácuo, implantação iônica, deposição de vapor químico (CVD), CVD por pulverização catódica e cementação empacotada (*Packed-Cementation*). A maioria dos processos de aluminização também leva à formação de Al_2O_3 na superfície, já que não se tem relato de medições de permeação em aluminetos livres de óxido de alumínio. Da mesma forma, a camada aluminizada será composta de uma mistura de intermetálicos ricos em alumínio FeAl, $FeAl_2$, Fe_2Al_3 , Fe_2Al_5 , $FeAl_3$ e Fe_4Al_{13} [83].

A seguir são apresentadas as características dos revestimentos de alumina obtidos através das técnicas de deposição por cementação empacotada, imersão no banho fundido, deposição química de vapores organometálicos e aspersão por plasma.

2.5.1 Cementação empacotada

Esta técnica foi desenvolvida pelos fabricantes do setor aeroespacial para aplicações que envolvem desgaste e corrosão. Na técnica, o componente a ser revestido é imerso em um pó compacto consistindo de alumina, alumínio e cloreto de amônio. À medida que o leito é aquecido com uma cobertura de gás inerte, o gás formado de cloreto de amônio transporta o alumínio para a superfície do componente, difunde-se para o interior do componente e forma compostos intermetálicos tais como FeAl, $FeAl_2$, Fe_2Al_5 e $FeAl_3$. Além disso, no revestimento formam-se duas camadas distintas: uma camada exterior, que é principalmente composta de uma alta porcentagem de aluminetos e uma camada interna de múltiplas fases, que fornece um gradiente de alumínio e uma subcamada de ferrita (menor do que 15 % em peso de Al), tal como se apresenta na Figura 2.15 [79].

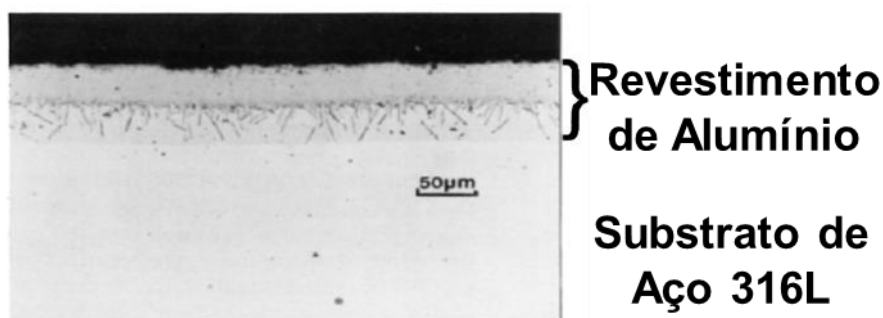


Figura 2.15 Camadas de aluminetos obtidas pelo processo de cementação empacotada no aço 316 (Adaptado de [79]).

O processo de difusão, que leva à formação dos compostos intermetálicos, ocorre a temperaturas entre 850 e 950°C. Metais que exigem tratamentos térmicos específicos como HT-9 e MANET podem não ser candidatos viáveis para aluminização convencional. A aluminização é um processo aplicado nos aços ou componentes metálicos, após o processo de fabricação como a soldagem. Em alguns casos, quando o aço é revestido, retira-se o revestimento sobre a região da soldada e, após solda realiza-se o revestimento por aluminização. Um problema recorrente deste processo é o uso de catalisadores a base de cloreto que contaminam a solda e, consequentemente, provocam corrosão, principalmente nos componentes na indústria nuclear [79].

2.5.2 Imersão no banho fundido (*Hot Dipping*)

Yamabe et al. [84] desenvolveram recobrimentos superficiais a base de alumínio sobre aço inoxidável austenítico 304 pela técnica de imersão no banho fundido de liga de alumínio, com o objetivo de gerar uma alta resistência à entrada de hidrogênio num ambiente de elevadas pressões de gás hidrogênio (10 a 100 MPa). Eles obtiveram dois recobrimentos a base de alumínio: duas camadas (alumina/Fe-Al) e três camadas (alumina/alumínio/Fe-Al), como se apresenta na Figura 2.16.

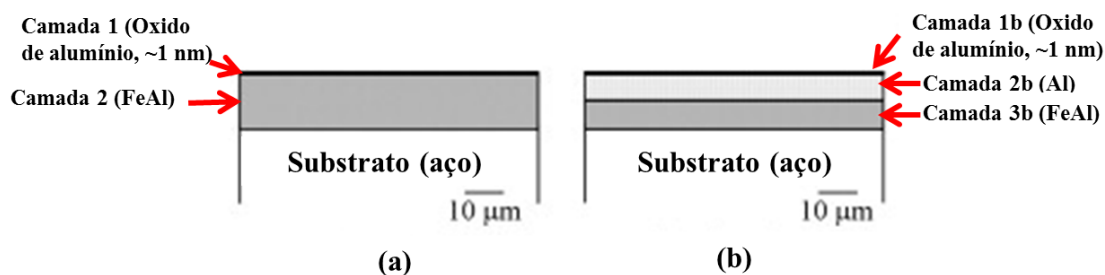


Figura 2.16 Esquema da estrutura dos revestimentos a base de alumínio. (a) bicamada e (b) capa tripla (Adaptado de [84]).

Os dois recobrimentos mostraram uma alta resistência à entrada do hidrogênio sob 10 Mpa de pressão. No entanto, a resistência do recobrimento diminuiu com o aumento da pressão de hidrogênio. O revestimento de três camadas mostrou uma excelente resistência à absorção de hidrogênio no intervalo de pressões entre 10 e 100 Mpa, resultante do efeito combinado de alumina, o alumínio e as camadas Fe-Al.

Serra et al. [85] estudaram a influência dos parâmetros de oxidação e de deposição sobre os revestimentos a base de alumínio obtidos pela técnica de imersão à quente, em relação à sua efetividade como barreira para a permeação de hidrogênio no aço MANET II. O método de aluminização por imersão a quente produziu uma camada intermetálica de FeAl_3 após submergir as amostras em alumínio fundido a 1023 K por 2 e 5 minutos. Os autores fizeram um tratamento térmico nas amostras a 1023 K por 15 e 30 h, seguido de resfriamento ao ar, transformando a camada frágil de FeAl_3 para uma fase mais dúctil e produzindo adicionalmente alumina (Al_2O_3) na superfície. Todos os processos foram realizados a temperaturas inferiores a 1053 K, já que a temperatura de austenitização do MANET II começa a 1053 K.

As amostras aluminizadas por imersão à quente mostraram claramente duas camadas: uma camada de difusão em contato direto com o aço e uma camada superior de Al solidificada. A análise de EDX determinou a composição da camada de difusão como sendo $(\text{Fe,Cr})\text{Al}_3$. A análise das seções transversais das amostras revestidas com o tratamento térmico posterior, a 1023 K por 15 e 30 h, apresentaram três áreas diferentes dentro do revestimento, como pode ser observado na Figura 2.17.

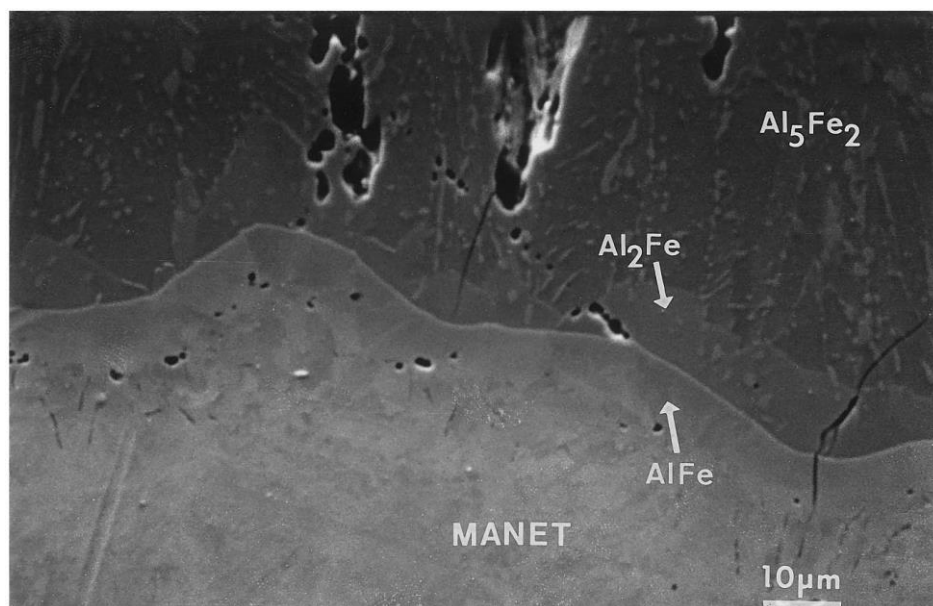


Figura 2.17 Vista da secção transversal do aço MANET revestido por imersão à quente no banho de alumínio e tratado termicamente (Adaptado de [85]).

O máximo fator de redução de permeação (PRF) de hidrogênio foi obtido nas amostras aluminizadas por imersão a quente (1023 K por 15 h) identificadas como II e V. Neste caso, o PRF encontrado foi de 260 e 1000, a 743 K e 573 K respectivamente, como se evidencia na Figura 2.18. A semelhança nas energias de ativação (43 kJ/mol) das amostras aluminizadas e oxidadas (II, III, V e VI) em comparação com o MANET sem revestimento, levou os autores a concluir que a redução da permeação nas amostras revestidas é controlada pela permeação através da área efetiva do substrato adjacente ao revestimento e não pela presença da camada de alumina na superfície.

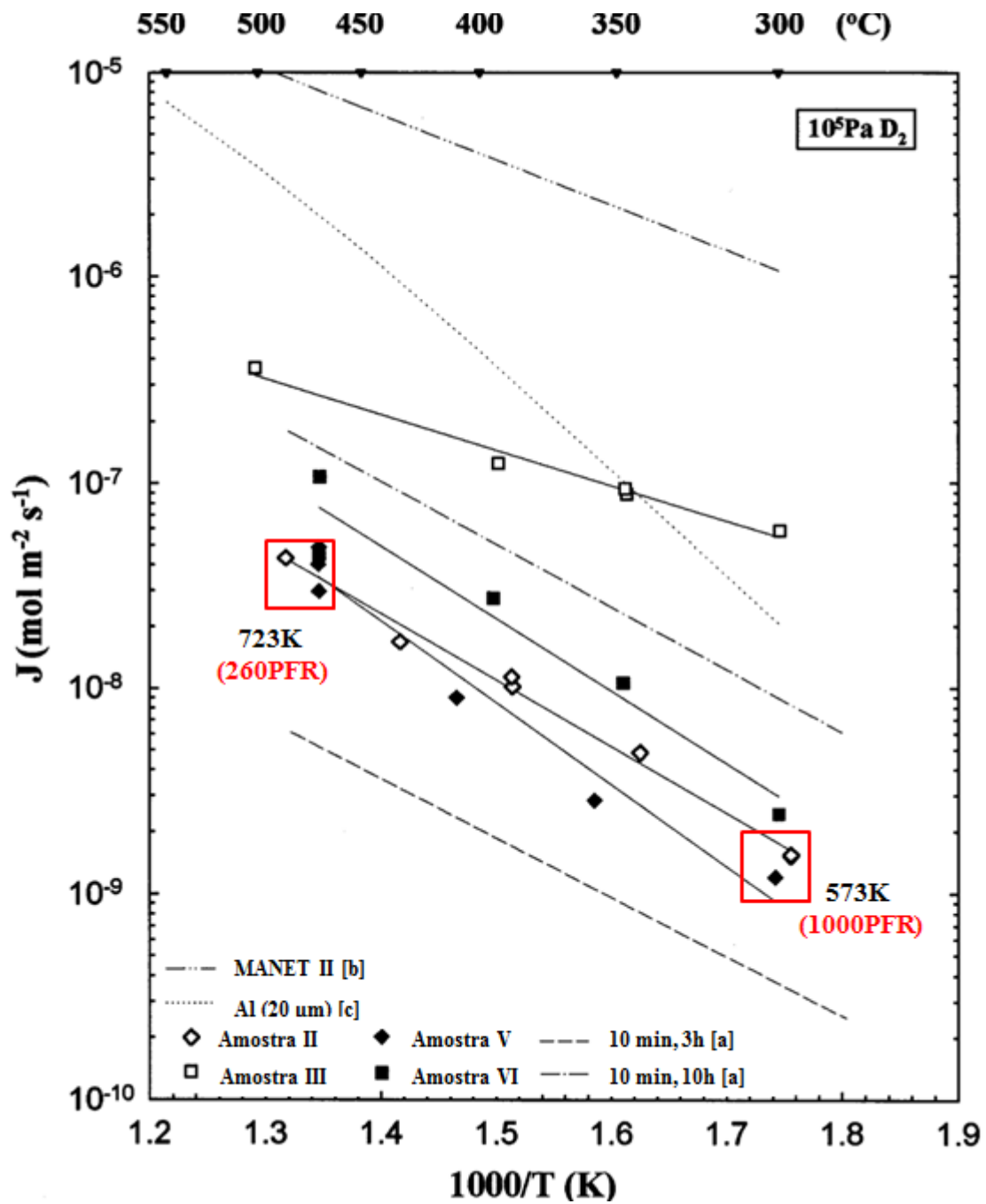


Figura 2.18 Permeabilidade do deutério no aço MANET II revestido por imersão à quente no banho de alumínio e tratado termicamente e aço MANET II (Adaptado de [85]).

[a] H. Glasbrenner, A. Perujo, E. Serra, Hydrogen permeation behaviour of hot-dip aluminised MANET steel, *Fusion Technol.* 28 (1995) 1159–1164. [b] E. Serra, A. Perujo, Influence of the surface conditions on permeation in the deuterium-MANET system, *J. Nucl. Mater.* 245 (1997) 215–220. [c] F. Reiter, K.S. Forcey, G. Gervasini. Compilation of Tritium-. Material Interaction Parameters in Fusion Reactor Materials, EUR. 15217 EN, Commission of the European Communities. Joint Research Center Ispra, 1993.

2.5.3 Deposição química de vapores organometálicos, MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*)

O processo de deposição MOCVD é uma interessante técnica para preparar revestimentos a base de alumínio. A deposição física convencional de revestimentos de alumina por vapor (PVD) tem dificuldades para processar superfícies de formas complexas. A composição, microestrutura e cristalinidade do revestimento pode ser facilmente ajustado de acordo com as condições de deposição tais como a geometria do reator, precursor, atmosfera reativa, vazão, pressão e temperatura de deposição [16].

He et al. [16] depositaram alumina sobre um substrato de aço inoxidável 316 pela técnica MOCVD. Os autores investigaram a influência da microestrutura nas propriedades de permeação de hidrogênio dos revestimentos de alumina. Diferentes microestruturas foram obtidas por revestimentos recozidos a 700 e 900°C. Os resultados mostraram que a permeabilidade de hidrogênio no revestimento recozido a 700°C foi menor do que a do revestimento recozido a 900°C, como se apresenta na Figura 2.19.

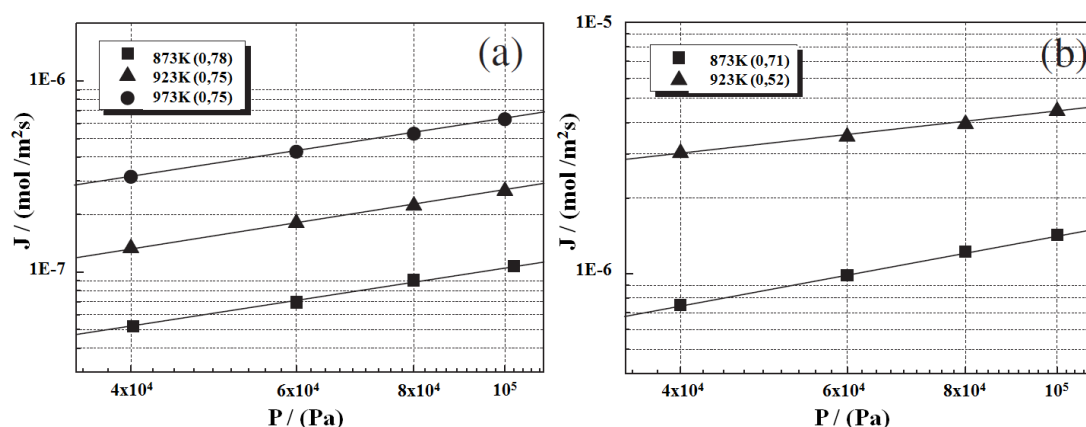


Figura 2.19 Fluxo da permeação do hidrogênio no estado estacionário em função da pressão a diferentes temperaturas. (a) Revestimento recozido a 700°C; (b) Revestimento recozido a 900°C. Os números entre parênteses representam a potência da pressão (n) (Adaptado de [16]).

A Figura 2.20 apresenta o resultado da difração de raios-X dos revestimentos recozidos a 973 K e 1173 K. Os pesquisadores identificaram que a fase presente no revestimento recozido a 973 K foi alumina amorfa o que confere uma menor permeabilidade. O revestimento recozido a 1173 K possui as fases espinélio de MnCr_2O_4 e α -alumina. Esta fase espinel forma uma rede na superfície do revestimento em

comparação com a superfície fina e lisa do revestimento recozido a 973 K. O MnCr_2O_4 forma caminhos de curto circuito para a difusão do hidrogênio, elevando sua permeabilidade. Além disso, a delaminação aparente do revestimento se apresentou no revestimento recozido a 1173 K após o ensaio de permeabilidade.

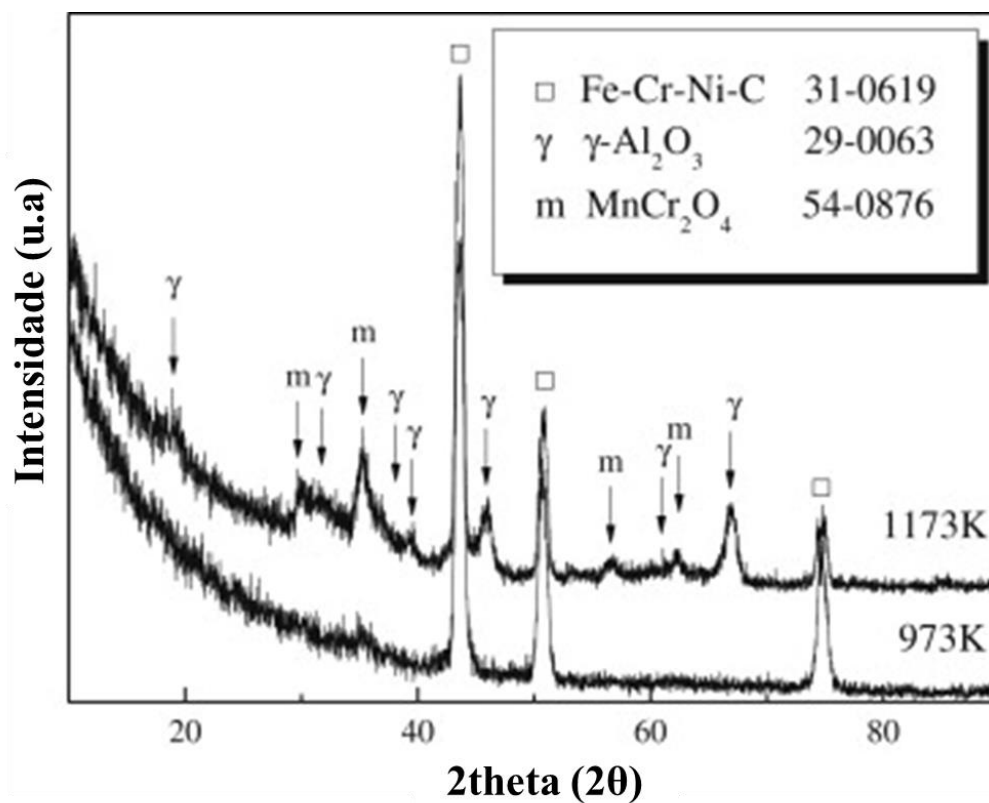


Figura 2.20 DRX nos revestimentos recozidos a 700°C (973 K) e 900°C (1173 K) (Adaptado de [16]).

Li et al. [86] fizeram deposição química de vapores organometálicos (MOCVD) de alumina sobre o aço inoxidável 316L. O revestimento de alumina amorfa depositada por MOCVD em 316L foi denso, livre de trincas e homogêneo. Os pesquisadores determinaram a permeabilidade dos revestimentos de alumina a uma pressão de 100 KPa de deutério. A partir da Figura 2.21, concluíram que a permeabilidade do deutério no revestimento de alumina amorfa era 51 a 60 vezes menor do que a do aço inoxidável 316L e 153 a 335 vezes menor do que as dos aços martensíticos de baixa ativação como o MANET, o EUROFER e o F82H, oferecendo uma eficiente supressão para a permeação do deutério nos materiais estruturais.

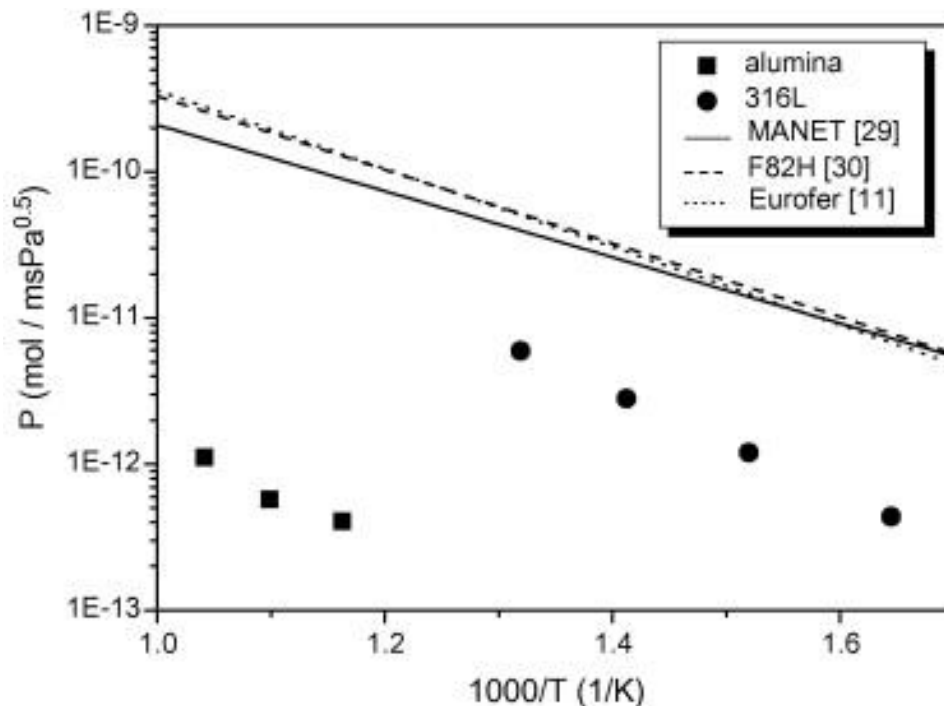


Figura 2.21 Permeabilidade do deutério no revestimento de alumina, aço inoxidável 316L, aço EUROFER, MANET e F82H (Adaptado de [86]).

Yamada-Takamura et al. [87] depositaram um filme amorfo de Al_2O_3 de 20 a 500 nm utilizando um método de arco filtrado sob vácuo sobre WO_3 . O óxido de tungstênio foi empregado para caracterizar a presença de hidrogênio devido à mudança da coloração quando há formação do hidreto H_xWO_3 , observada por Espectroscopia de Transmissão. Os autores obtiveram reduções na absorção do hidrogênio atômico nos filmes de Al_2O_3 de 4×10^{-3} e 3×10^{-4} H/cm^2 , para as espessuras 20 e 500 nm respectivamente. Eles concluíram que um filme fino de Al_2O_3 depositado a vapor é uma barreira efetiva para a permeação de hidrogênio atômico onde a permeabilidade de hidrogênio no revestimento (Q_h) foi 10^2 a 10^3 vezes menor do que a amostra não recoberta [84].

Guikay et al. [88] propuseram um novo método de três etapas para preparar o revestimento rico em alumínio no aço HR-2. O procedimento seguido foi: fusão a temperatura ambiente com tricloreto de alumínio (AlCl_3), galvanoplastia com EMIC (3-metilimidazol - 1 cloreto de etilo), seguido por tratamento térmico de oxidação artificial a 700°C . Este método permitiu o revestimento de geometrias mais complexas, como por exemplo, as superfícies internas ou superfícies traseiras. A espessura do revestimento varia em algumas centenas de microns ao ajustar a deposição de alumínio e o tempo de aquecimento, mas obtém-se uma alta reprodutibilidade.

A deposição de Al a partir de $\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$ foi realizada com uma velocidade de deposição de $15 \mu\text{m/h}$. Depois de tratada a 700°C durante 2 h, o revestimento aluminizado pareceu homogêneo, com uma espessura de 11 a $13 \mu\text{m}$, livre de porosidade visível e exibiu uma estrutura composta por três camadas, Figura 2.22, cuja composição é apresentada na Tabela 2.6.

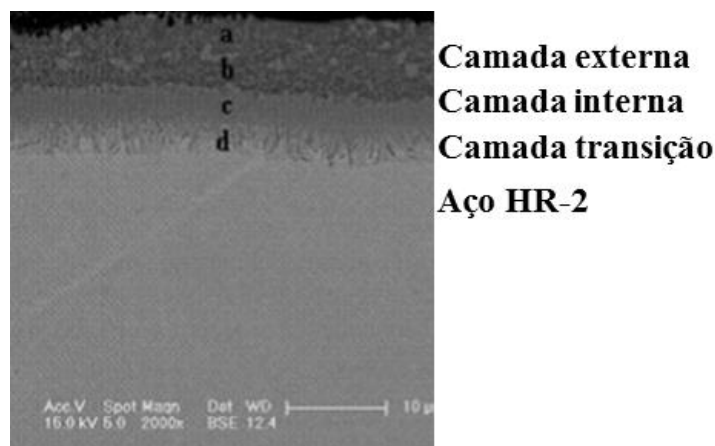


Figura 2.22 Imagem EBSD (*Electron Back Scatter Diffraction*) na seção transversal do revestimento aluminizado recozido a 700°C em 2 horas (Adaptado de [88]).

Tabela 2.6 Resultados dos espectros de EDS da Figura 2.22 em porcentual atômico (Adaptado de [88]).

Ponto	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Fase possível
a	64,72	8,71	3,95	20,93	1,69	$(\text{Fe,Cr,Mn,Ni})_2\text{Al}_5$
b	60,93	7,82	4,11	25,10	2,02	$(\text{Fe,Cr,Mn,Ni})\text{Al}_2$
c	52,11	6,32	4,21	32,65	4,71	$(\text{Fe,Cr,Mn,Ni})\text{Al}$
d	19,1	22,67	6,60	47,65	3,98	$(\text{Fe,Cr,Mn,Ni})_3\text{Al}$

Após o processo de oxidação a uma pressão de oxigênio de 10^{-2} Pa durante 80 h, o revestimento apresentou uma estrutura de duas camadas, consistindo em uma camada exterior de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com espessura de $0,1 \mu\text{m}$ e uma camada interior $(\text{Fe,Cr,Mn,Ni})\text{Al}/(\text{Fe,Cr,Mn,Ni})_3\text{Al}$ de $32 \mu\text{m}$ de espessura, sem quaisquer defeitos visíveis, Figura 2.23, que é composta principalmente de FeAl e Fe_3Al , com 17 e $15 \mu\text{m}$ de espessura, respectivamente.

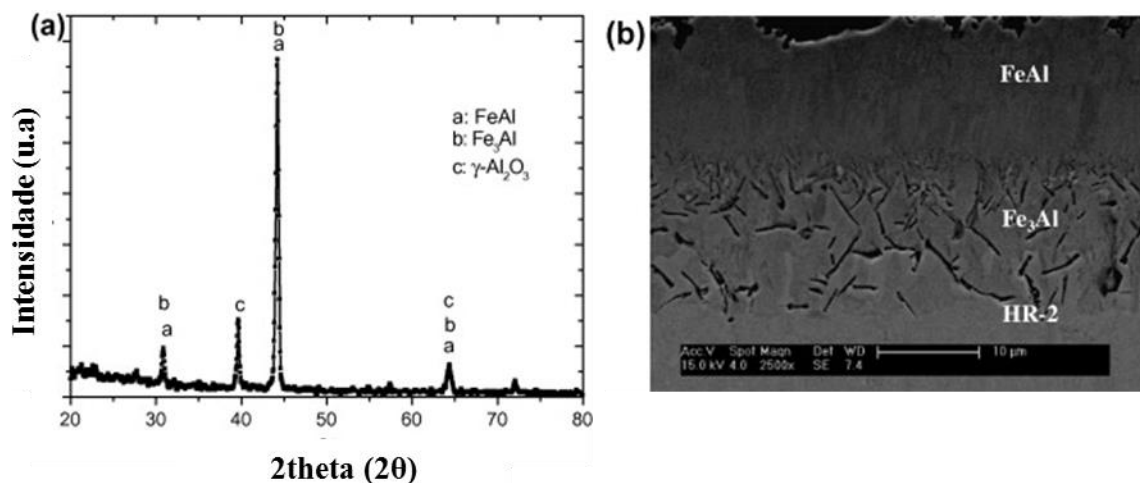


Figura 2.23 Revestimento aluminizado após do processo de oxidação a uma pressão de oxigênio de 10^{-2} Pa durante 80 h. (a) Resultados do teste DRX e (b) imagem da seção transversal (Adaptado de [88]).

A taxa de permeação do deutério no aço revestido HR-2 foi reduzida em 2-3 ordens de grandeza entre 600 e 723 °C em comparação com o aço sem revestir, como se apresenta na Figura 2.24, onde os valores entre parênteses (104.7 e 168.8 KJ/mol) correspondem à energia de ativação determinado pelo ajuste linear.

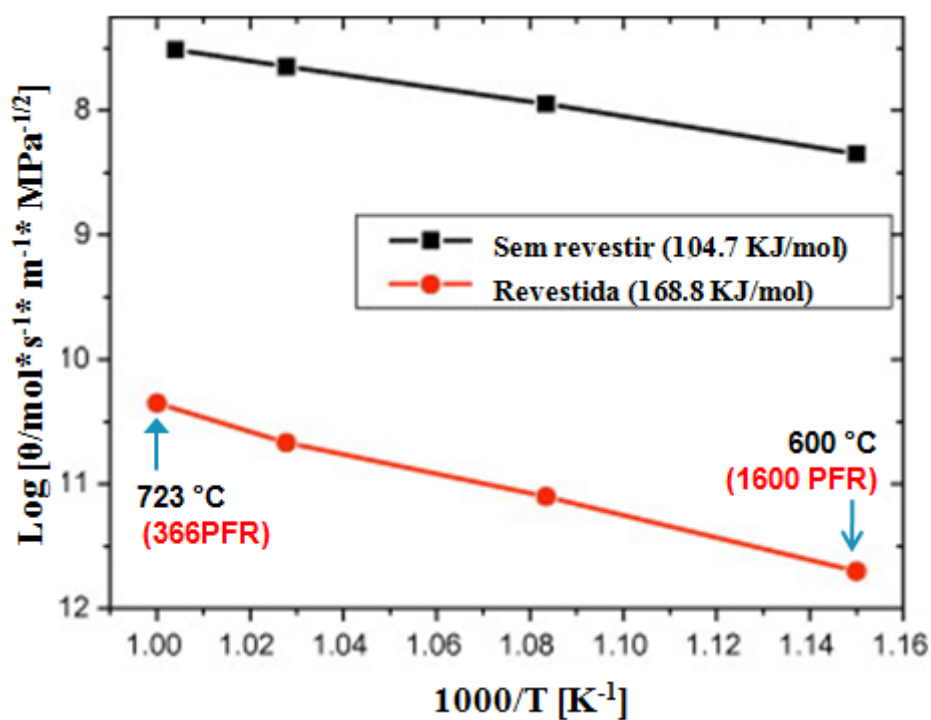


Figura 2.24 Permeabilidade do deutério no aço HR-2 revestido e sem revestimento de alumina (Adaptado de [88]).

2.5.4 Aspersão por plasma (*Plasma Spray*)

A aspersão por plasma é uma técnica muito versátil para a preparação de uma grande variedade de revestimentos. Os revestimentos obtidos por aspersão por plasma são cada vez mais utilizados na indústria aeroespacial, biomédica, automobilística e química para melhorar as propriedades de barreira térmica, biocompatibilidade, resistência ao desgaste e resistência à corrosão [89].

Song [89] recobriu um aço inoxidável austenítico 21Cr-6Ni-9Mn com camadas de Al_2O_3 (150 μm) pelo método de aspersão por plasma. As amostras foram hidrogenadas por via gasosa (24 MPa de pressão de hidrogênio a 200°C por 14 dias). O teor de hidrogênio contido no recobrimento foi de 30,2 ppm e na amostra não recoberta 39,5 ppm. Os revestimentos cerâmicos de Al_2O_3 e Al_2O_3 -13% TiO_2 feitos por aspersão à plasma apresentaram a resistência à permeação de hidrogênio do aço inoxidável austenítico 21Cr-6Ni-9Mn de forma eficaz. O revestimento cerâmico de Al_2O_3 apresentou uma maior eficiência na resistência ao hidrogênio do que o Al_2O_3 -13% TiO_2 , como se evidencia na Tabela 2.9. Este comportamento ocorre pois o revestimento de Al_2O_3 exibiu uma estrutura mais densa e homogênea do que o do Al_2O_3 -13% TiO_2 .

Tabela 2.7 Resistência para permeação do hidrogênio dos revestimentos de Al_2O_3 e Al_2O_3 -13% TiO_2 obtidos por aspersão térmica (Adaptado de [89]).

Espécime	Teor de hidrogênio (ppm)	Eficiência de resistência a permeação de hidrogênio
Não revestido	39,5	-
Al_2O_3	30,2	23,5
Al_2O_3 -13% peso TiO_2	35,7	9,6

A partir dos resultados da EPMA (*Electron Probe Microanalysis*) estabeleceu-se a distribuição da composição dos elementos nos dois revestimentos: Al_2O_3 e Al_2O_3 -13% TiO_2 . Os resultados mostrados na Figura 2.25 indicam que os elementos Al e O nas duas curvas diminuem abruptamente na interface entre o revestimento e o substrato, enquanto o níquel (Ni) existia só na interface intermediária que ligava o revestimento e o substrato. Com isso, Song [103] concluiu que os elementos dos revestimentos e dos substratos não

se difundem de um lado para o outro durante a deposição, o que sugere que a ligação entre o revestimento e substrato foi mecânica diferente do tipo metalúrgica. Ou seja, que não houve difusão e transformação de fase associada.

A análise dos resultados do DRX dos revestimentos aspergidos por plasma de Al_2O_3 e Al_2O_3 -13% TiO_2 apresentados na Figura 2.26 revelaram que a principal fase presente corresponde a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ também se apresenta mas numa menor quantidade. Isto porque, a transformação de fase de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ acontece facilmente sob condições de alta temperatura. No revestimento de Al_2O_3 -13% TiO_2 se apresentou uma fase $\text{Ni}(\text{Cr,Fe,Ti})_2\text{O}_4$, além das fases $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

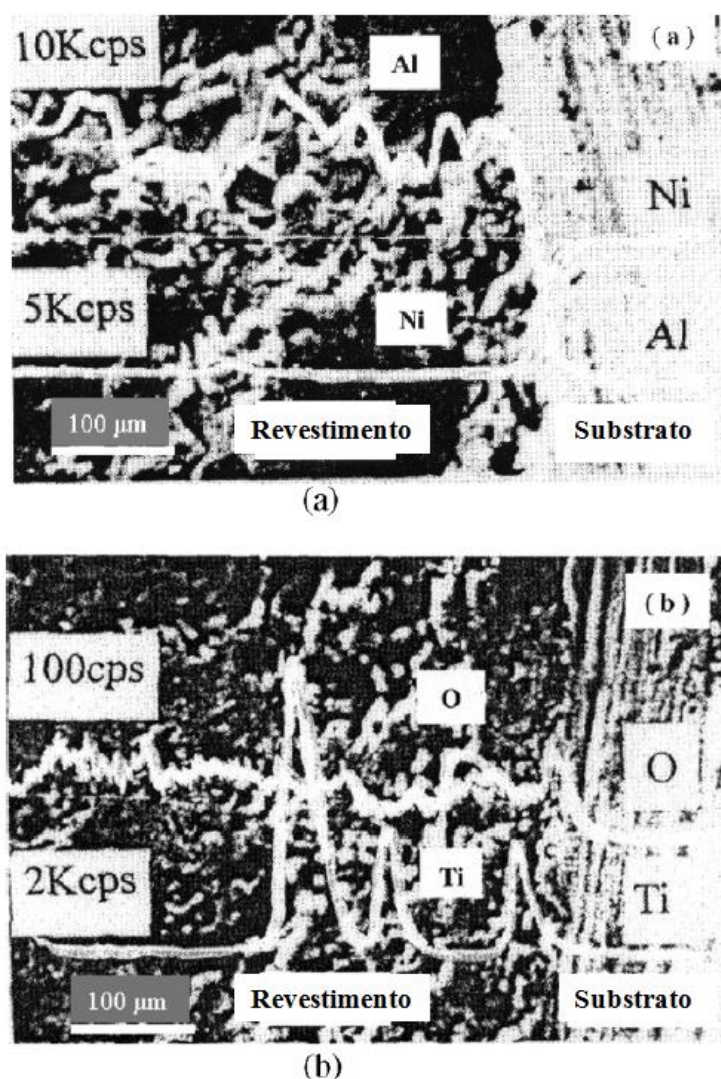


Figura 2.25 Distribuição da composição dos elementos (a) Al, Ni e (b) O, Ti no revestimento Al_2O_3 -13% TiO_2 e o substrato do aço austenítico 21Cr-6Ni-9Mn

(Adaptado de [89]).

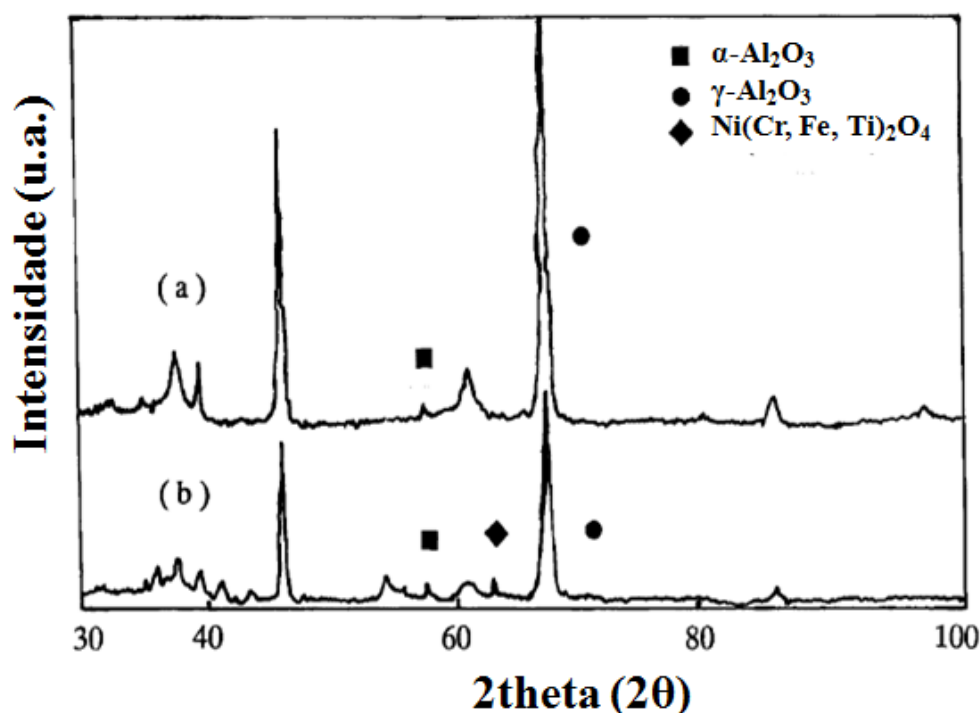


Figura 2.26 Resultados do teste DRX no revestimento (a) Al_2O_3 e (b) Al_2O_3 -13% TiO_2 (Adaptado de [89]).

Huang et al. [90] desenvolveram revestimentos compósitos de alumina-alumínio fabricadas por pulverização a chama para potenciais aplicações na indústria oceânica. A partir da análise microestrutural determinou-se que os revestimentos foram densos e que os pós de alumina depositados se encontravam distribuídos uniformemente resultando num esqueleto rígido e duro que interconecta as gotículas individuais, apresentadas na parte (c-1) e (c-2) da Figura 2.27.

Na Figura 2.26, as micrografias apresentam a análise de porosidade através da técnica de adsorção do nitrogênio usando o método BET (Brunauer, Emmett and Teller), determinando que a porosidade dos revestimentos (a), (b) e (c) foram 1,53; 8,29; e 2,61%, respectivamente, observando que o revestimento compósito de $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ por aspersão térmica a chama, FS (*Flame Spray*), da amostra (c) é mais denso do que o revestimento de Al por aspersão térmica a chama da amostra (b).

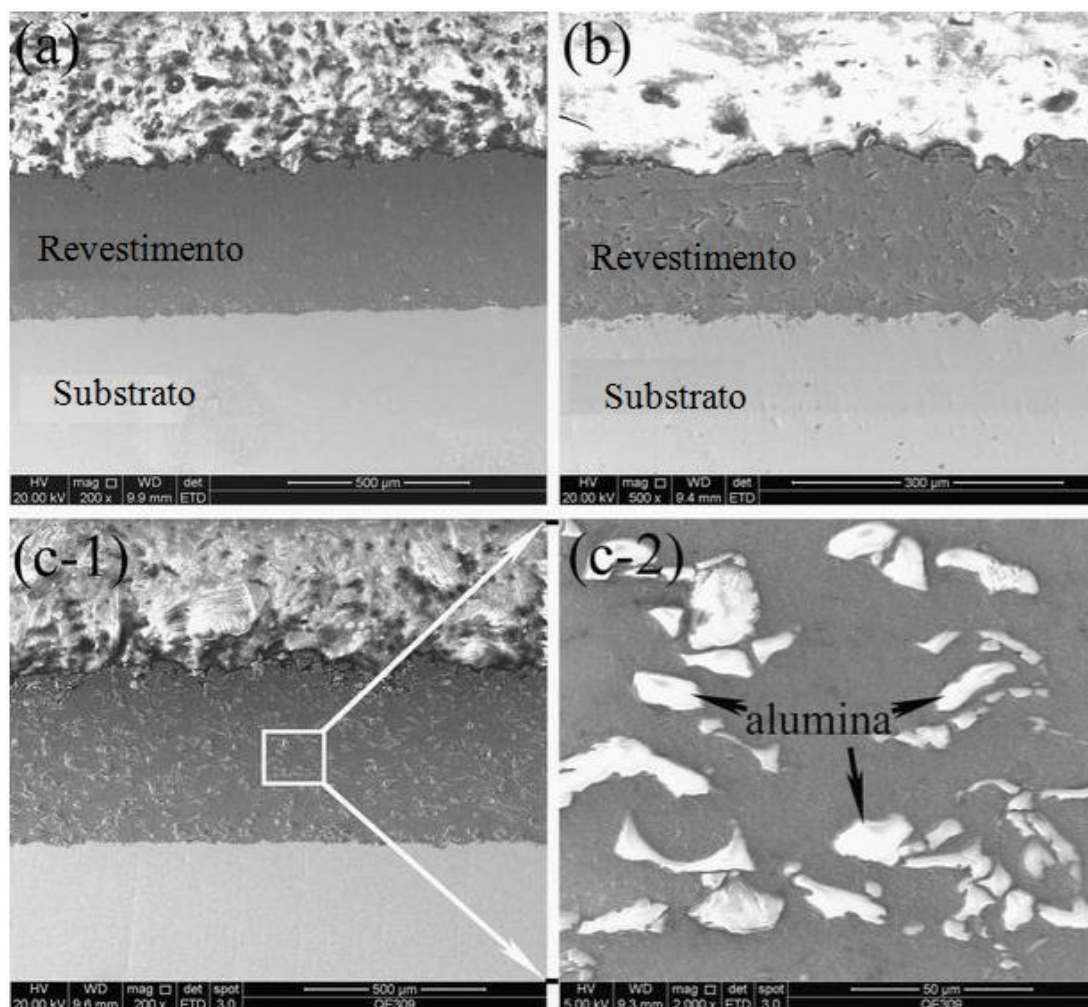


Figura 2.27 Seção transversal dos revestimentos de Al e Al₂O₃ depositados por aspersão térmica por arco elétrico (AS) e por chama (FS). (a) revestimento de Al por AS, (b) revestimento de Al por FS, (c) revestimento de Al-Al₂O₃ por FS. (Adaptado de [90]).

A partir dos resultados do teste de DRX, Figura 2.28, foram identificados a presença de uma leve oxidação de Al durante a deposição por arco elétrico (AS), assim como picos pequenos de Al₂O₃ nos revestimentos de Al por chama (FS), consequência da oxidação de parte do alumínio durante a pulverização, em função do maior tempo de residência das gotículas de Al antes da solidificação pelo impacto no substrato. Obteve-se a presença das fases α -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃ nos revestimentos compósitos de Al-Al₂O₃ por chama (FS), assim como partículas de Al₂O₃ parcialmente fundidas, que aumentaram as interfaces entre Al e Al₂O₃, melhorando o desempenho dos revestimentos para as condições de corrosão e desgaste. Huang et al. [90] concluíram que a resistência à corrosão e ao

desgaste dos revestimentos foram aumentadas significativamente através da adição de alumina, pois os testes de corrosão acelerada, o esqueleto de alumina do revestimento impediu um maior avanço da corrosão.

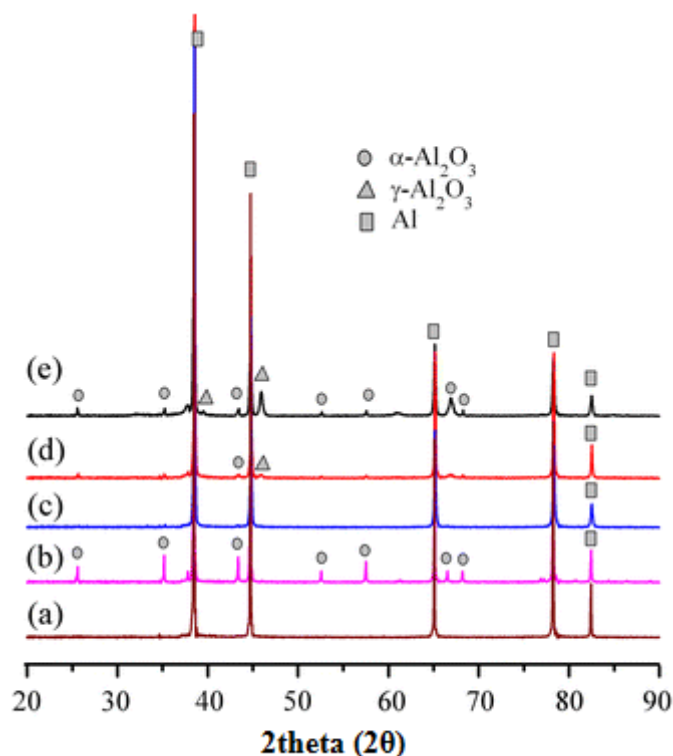


Figura 2.28 Resultado da difração de raios-X. (a) pó de Al, (b) pó de Al-20%Al₂O₃, (c) revestimento de Al por AS, (d) revestimento de Al por FS, (e) revestimento de Al-Al₂O₃ por FS (Adaptado de [90]).

Moshref-Javadi et al. [91] depositaram um revestimento a base de pó (20-45 μm) de aço inoxidável 316L por aspersão térmica HVOF num substrato de aço inoxidável 316L e estudaram o comportamento para a difusão de hidrogênio pela técnica eletroquímica em solução 0,1N NaOH desareada a 25°C e corrente de carregamento de 2 mA.cm⁻² em 7 cm² de área efetiva exposta. A espessura média das amostras revestidas corresponde a 640 μm , sendo 280 μm para a camada aspergida e 360 μm para o substrato. Os autores desenvolveram testes parciais de carga e descarga de hidrogênio com o objetivo de diminuir os efeitos de aprisionamento nos resultados. A Figura 2.29 evidencia o atraso entre o primeiro e o segundo transiente de permeação para o substrato e a amostra revestida, que indica a presença de armadilhas de hidrogênio reversíveis e irreversíveis na camada revestida. Além disso, observa-se que o tempo para a permeação de hidrogênio na amostra revestida foi maior do que no substrato sem revestir, levando à redução no

coeficiente de difusão embora a camada aspergida possa ser considerada como uma espécie de aprisionador do hidrogênio. Os resultados dos testes de permeação estão em conformidade com a solução obtida por transformada de Laplace para a 2ª lei de Fick como se observa na Figura 2.30, no entanto se observou um leve desvio na amostra revestida devido à presença do revestimento.

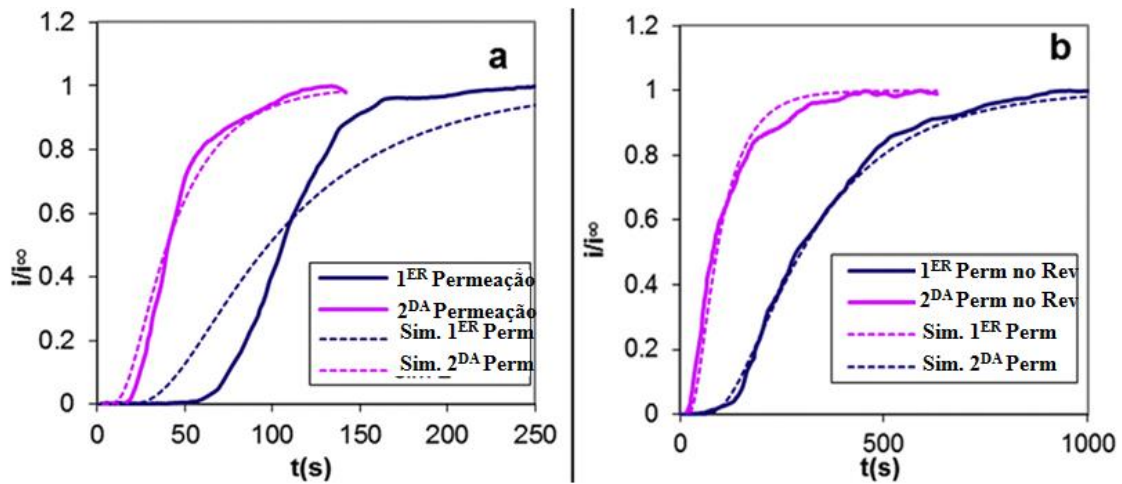


Figura 2.29. Transientes de permeação (a) substrato aço 316L e (b) composto (revestimento 316L-substrato 316L). (Adaptado de [91]).

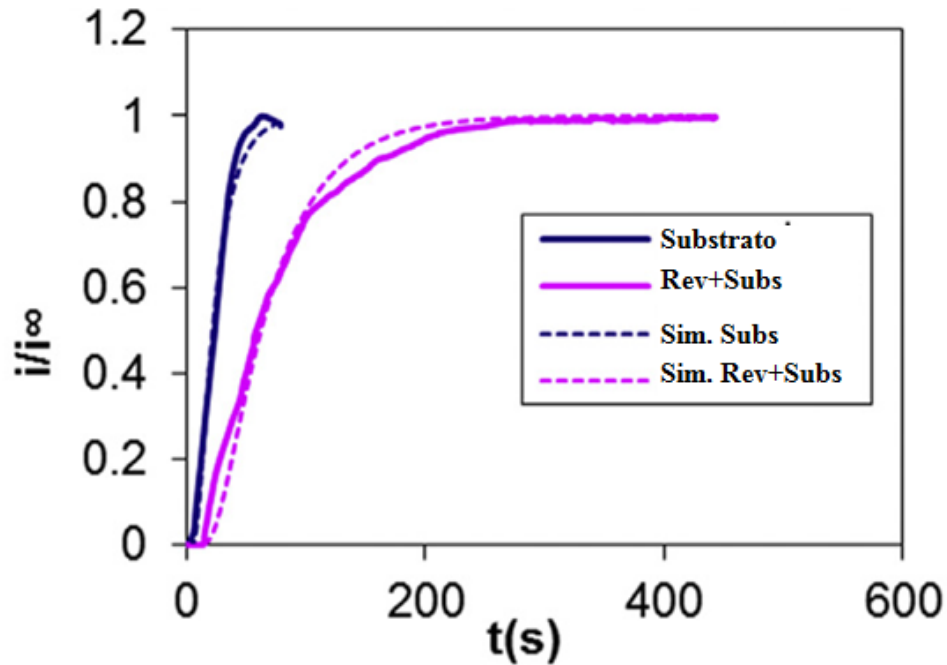


Figura 2.30. Transiente de permeação de hidrogênio com carregamento parcial mudando de 1 mA /cm² para 2 mA /cm² (Adaptado de [91]).

Os autores determinaram que a difusão de hidrogênio foi apenas 2 a 3 vezes menor do que a do aço sem revestir ($D_{app} = 5,03 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). O baixo fator de redução da difusão foi atribuído à microestrutura do revestimento caracterizada por fases ferríticas desenvolvidas em toda a sua extensão, bem como defeitos tais como poros, trincas ou delaminações. Assim mesmo, Moshref-Javadi et al. [91] observaram que a quantidade total de aprisionadores de hidrogênio foi maior na amostra revestida do que no substrato, sendo uma razão de 21,8 para os aprisionadores reversíveis e de 48,15 para os irreversíveis. Os resultados indicam que o elevado nível de armadilhas irreversíveis está relacionado à microestrutura característica dos revestimentos aspergidos termicamente que envolvem tensões residuais, deformações plásticas, camadas de óxido e variação na composição química de diferentes fases.

Brandolt et al. [92] desenvolveram revestimentos a base de nióbio no aço API 5C P110 pela técnica de aspersão térmica como barreiras para minimizar a fragilização pelo hidrogênio nos componentes da indústria do petróleo e gás. Os autores estudaram o comportamento mecânico dos revestimentos quando submetidos ao carregamento de hidrogênio, avaliando sua capacidade de absorção nessas condições. As amostras foram carregadas com hidrogênio antes e durante o teste de tração. Os testes de hidrogenação sob tensão foram desenvolvidos numa taxa de carregamento de $1,5 \times 10^{-3} \text{ mm}.\text{min}^{-1}$, numa solução de H_2SO_4 1N+0,25g/L As_2O_3 e uma corrente catódica de $100 \text{ mA}.\text{cm}^{-2}$ durante 24h e imediatamente ensaiado ao ar. Os testes de tração nas amostras pré-carregadas com hidrogênio foram realizados após hidrogenação na mesma solução anterior durante 1h a $10 \text{ mA}.\text{cm}^{-2}$.

A análise morfológica revelou que a camada aspergida apresenta uma estrutura lamelar com alguns defeitos como poros, partículas não fundidas ou superaquecidas, trincas e regiões oxidadas que podem afetar o desempenho dos revestimentos quando for carregado por hidrogênio.

Os resultados do teste de hidrogenação sob tensão apresentados na Figura 2.31 mostraram que o aço sem revestimento sofreu uma forte redução nas propriedades mecânicas, principalmente o alongamento, quando esteve submetido ao carregamento de hidrogênio. Enquanto o material revestido apresentou uma deformação total apreciável, superior a 167% do que o substrato carregado com hidrogênio. A redução na ductilidade do material não revestido e hidrogenado indica que o revestimento atuou como uma

barreira para a entrada do hidrogênio. Os autores associaram este comportamento ao aprisionamento do hidrogênio nos defeitos superficiais, tais como cavidades, óxidos e outras armadilhas que impedem o hidrogênio atingir o substrato. Este comportamento indica que o revestimento atuou como uma barreira para a entrada do hidrogênio.

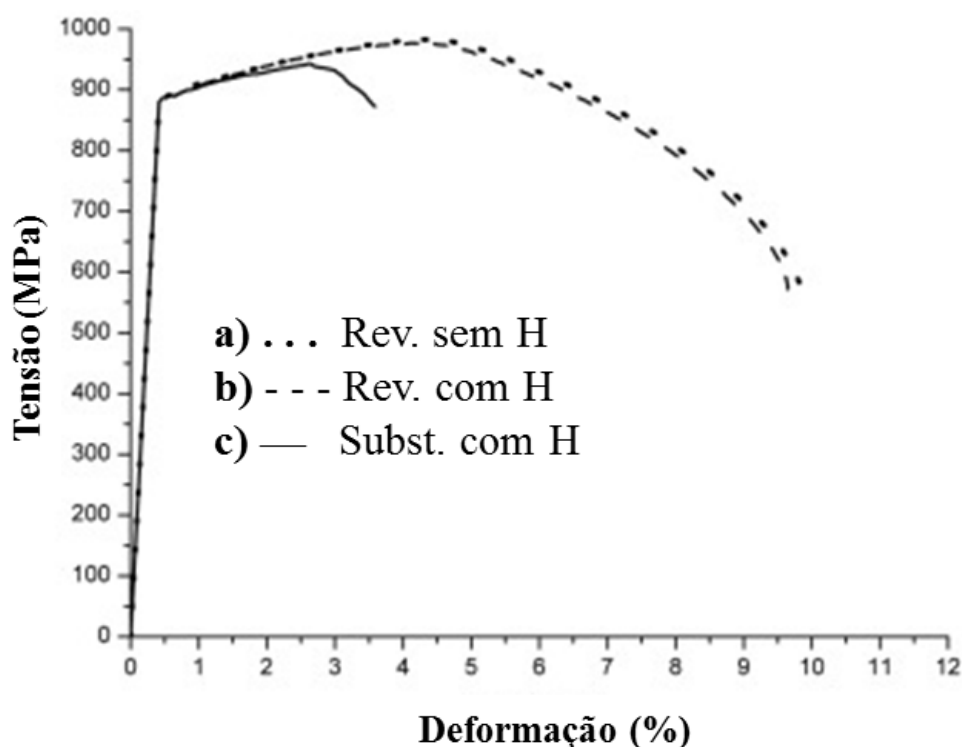


Figura 2.31. Curvas de tensão-deformação do aço API 5CT P110: a) revestido com Nb e sem carga de hidrogênio, b) revestido com Nb e pré-carregado com hidrogênio e c) sem revestimento e pré-carregado com hidrogênio. (Adaptado de [92]).

Vargas et al. [93] depositaram revestimentos com altos teores de níquel e cromo num substrato de aço carbono AISI 1010 pela técnica de aspersão térmica a arco elétrico. Os autores desenvolveram testes de permeação eletroquímica de hidrogênio no modo duplo-potenciostático nas amostras revestidas em solução de 0,1N NaOH a 25°C e voltagem de carregamento de -1,45 V. O objetivo foi avaliar a eficácia dos revestimentos como meio de proteção ao substrato em condições de ambientes hydrogenados. A análise microestrutural revelou a presença de uma fase γ' (cfc) no primeiro revestimento rico em níquel e sem cromo (R-1), enquanto no revestimento quando foi adicionado cromo (R-2) no pó aspergido apresentou uma mistura de fases γ' (cfc) e martensita fina. Por último, o revestimento com reduzido teor de níquel e alto teor de cromo (R-3) apresentou uma

microestrutura tipicamente ferrítica (ccc), sendo a estrutura menos compacta entre os revestimentos desenvolvidos.

A partir dos resultados de teste de permeação apresentados na Figura 2.32 identificaram que o revestimento com alto teor de níquel (R-1) apresentou a maior redução da difusividade do hidrogênio, sendo 329 vezes menor do que o aço sem o revestimento. Este comportamento foi atribuído ao efeito da presença da fase compacta γ' (cfc) e uma elevada porosidade, que neste caso atuaram como sítios aprisionadores de hidrogênio, impedindo a sua difusão.

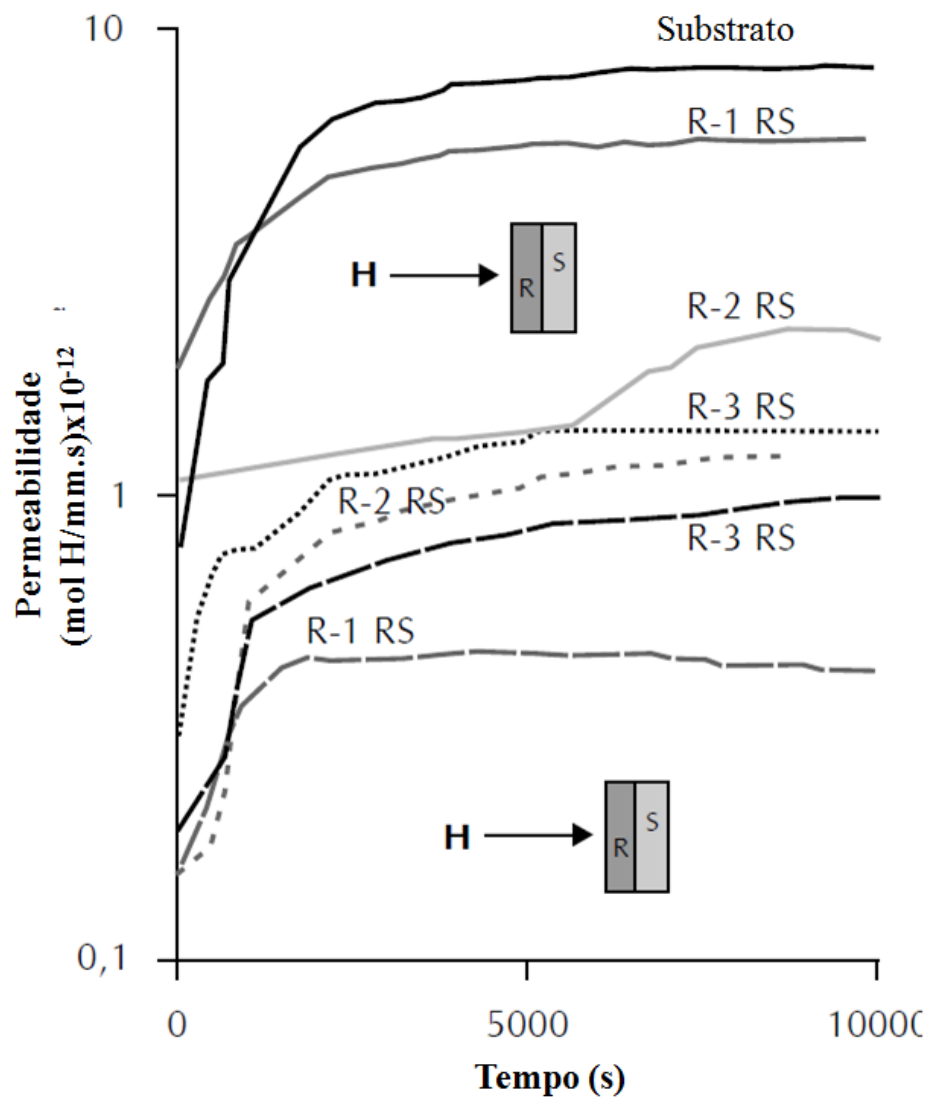


Figura 2.32. Curvas permeação de hidrogênio no substrato e amostras revestidas (Adaptado de [93]).

2.5.5 Nitretação por plasma

A tecnologia de nitretação conduz à incorporação de nitrogênio (seja em meio gasoso, banho de sal ou assistido por plasma) à superfície do material, formando nitretos como produto da sua interação com o substrato metálico e seus elementos de liga. A tecnologia de nitretação iônica por plasma é um processo termoquímico que usa nitrogênio ionizado ou em combinação com outros gases (H_2 , Ar, O_2 , CH_4 , C_3H_8) geralmente realizada a temperaturas entre 500 a 580°C. O plasma é gerado no vácuo pelo estabelecimento de uma diferença de potencial, introduzindo o nitrogênio pelo fenômeno de descarga luminescente (*Glow Discharge*) e usando uma fonte de energia para acelerar os íons de nitrogênio que bombardeiam a superfície do material. [64, 94]

Brass et al. [95] estudaram o efeito da implantação de nitrogênio na permeação de hidrogênio em aços. A implantação foi desenvolvida em aços baixo carbono, com uma estrutura ferrítica com tamanho de grão 30 μm e pequena quantidade de glóbulos de perlita, com doses nominais de 1%, 10% e 33% de nitrogênio. Os autores basearam sua pesquisa na hipótese que o nitrogênio implantado modificará superficialmente a composição química e microestrutura do aço, afetando assim o processo de difusão e aprisionamento de hidrogênio, que depende da concentração de nitrogênio implantado.

Os pesquisadores observaram que a formação de uma camada contínua de Fe_2N , apresentada na Figura 2.33, atua como uma barreira eficaz ao ingresso de hidrogênio, quando a camada está localizada sobre a face de entrada da membrana de permeação. O efeito barreira para a permeação depende da concentração de nitrogênio na camada implantada e da correspondente microestrutura como se mostra na Figura 2.34. Este efeito foi observado de forma mais evidente no aço implantado com 33% de nitrogênio.

A camada implantada vai diminuir a solubilidade do hidrogênio, assim como o hidrogênio poderá ser aprisionado nos defeitos e precipitados gerados pela inserção de nitrogênio, resultando no atraso na absorção de hidrogênio e, portanto um baixo valor da permeabilidade. Os baixos valores de permeabilidade são atribuídos, principalmente, à menor solubilidade de hidrogênio na camada implantada, enquanto o aprisionamento de hidrogênio nos defeitos e precipitados de nitretos atrasa a penetração do hidrogênio. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que os nitretos de ferro são aprisionadores mais eficazes do que as discordâncias [95].

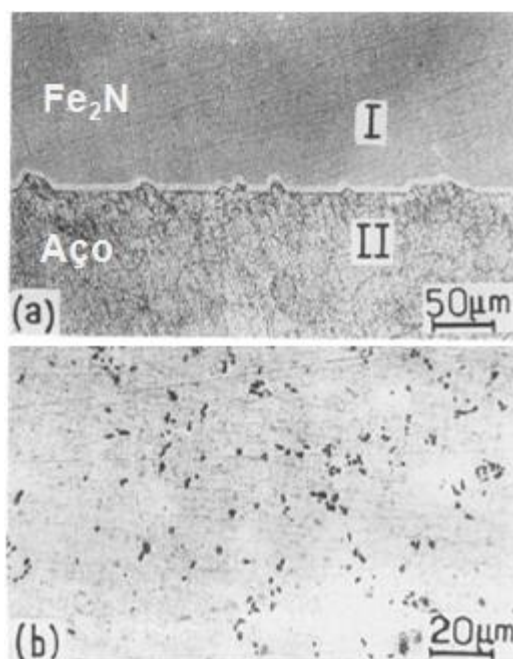


Figura 2.33. Camada de aço ao carbono nitretada com 33% N. Presença de (a) Fe_2N , (b) superfície implantada após ataque severo (Adaptado de [95]).

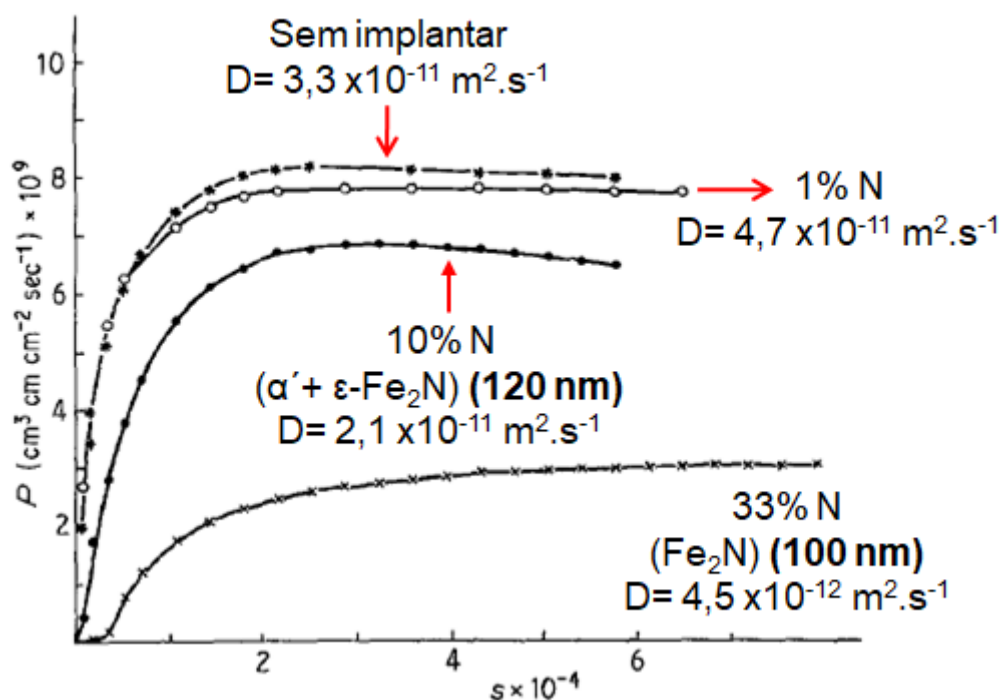


Figura 2.34 Curva de permeação de hidrogênio nas camadas implantadas com nitrogênio (Adaptado de [95]).

De Miranda et al. [96] , Fassini et al. [97] e Zampronio et al. [98] caracterizaram o efeito da adição de camadas implantadas com íons de nitrogênio no aço API-5L-X65 a partir de teste de permeação eletroquímica no modo duplo potenciostático. Foram conduzidos três testes de permeação eletroquímica em solução de NaOH 0,1N em ambos compartimentos numa temperatura controlada de 308 K. O primeiro teste foi realizado sobre o substrato, outro permeando a partir do substrato para o revestimento e por último permeando do revestimento para o substrato. Os resultados obtidos apresentados na Figura 2.35 demonstraram que a camada implantada com íons de nitrogênio (25%at.) possui uma difusividade aparente de hidrogênio seis ordens de grandeza inferior ao do aço do substrato, enquanto que a solubilidade aparente de hidrogênio foi vinte vezes maior do que do substrato não revestido como mostra a Tabela 2.8.

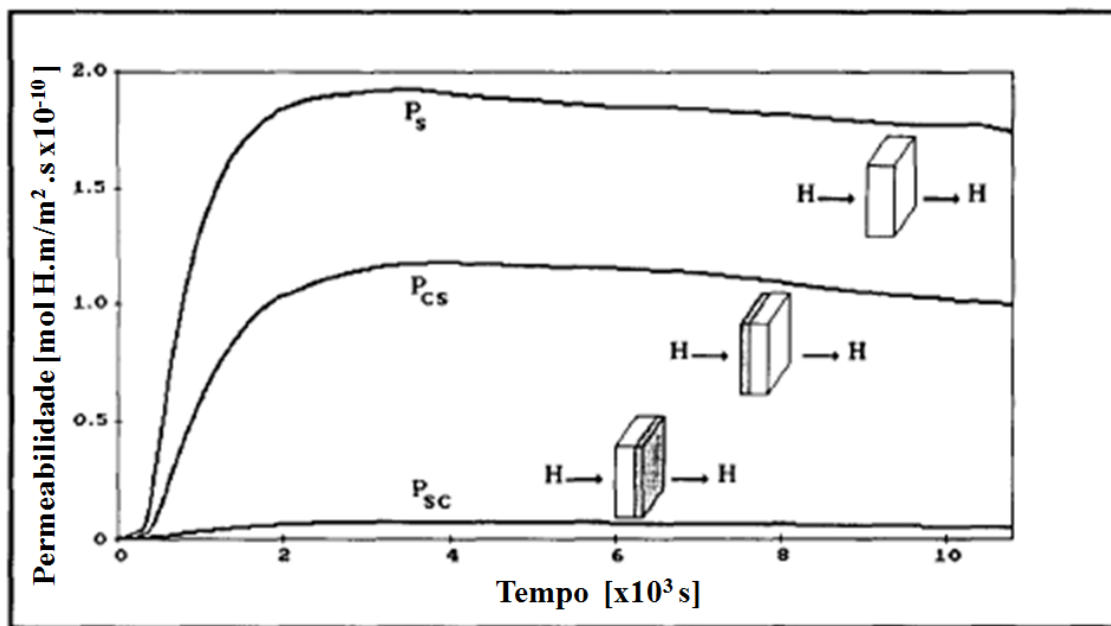


Figura 2.35. Curvas de permeação de hidrogênio no aço API 5L X-65 implantando com 25% nitrogênio (Adaptado de [97]).

Tabela 2.8 Parâmetros da permeação de hidrogênio no aço API 5L X-65 não implantado, implantado com nitrogênio e com revestimento compósito. (Adaptado de [97])

	Difusividade D [m ² s ⁻¹]	Solubilidade S [mol H m ⁻³]	Permeabilidade P [mol H.mm ⁻² s ⁻¹]
Aço não implantado	1,5x10 ⁻¹⁰	1,3	P _{∞ s} =1,9x10 ⁻¹⁰
Camada do revestimento	5,3x10 ⁻¹⁶	21,3	P _{∞ c} =1,1x10 ⁻¹⁴
Material compósito	5,6x10 ⁻¹²	-----	P _{∞ cs} =1,2x10 ⁻¹⁰ P _{∞ sc} =7,1x10 ⁻¹²

P_{∞ s} = Permeabilidade no estado estacionário do substrato metálico. P_{∞ c} = Permeabilidade no estado estacionário da camada do revestimento. P_{∞ cs} = Permeabilidade no estado estacionário na interface substrato metálico-camada do revestimento. P_{∞ sc} = Permeabilidade no estado estacionário na interface camada do revestimento-substrato metálico

Tamura [99] estudou o fenômeno da difusão e o comportamento da permeação de hidrogênio nos filmes de TiN com diferentes tipos e tamanhos de grão crescidos sobre a superfície de aço inoxidável 316 por pulverização catódica RF *Sputtering*. A permeabilidade do hidrogênio através destes filmes foi determinada pelo teste de permeação gasosa para uma pressão de 400 kPa de hidrogênio e 773 K de temperatura. Os resultados obtidos demonstraram que os filmes de TiN constituídos por grãos finos, de diâmetro igual ou menor que 100 nm, apresentaram o melhor comportamento como barreira para a permeação de hidrogênio, ao reduzir por um fator de 100 para 5000 vezes em comparação com o substrato sem revestimento.

3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho serão produzidos revestimentos a base de Fe-Al através da técnica de aspersão térmica de alta velocidade utilizando um substrato de ferro puro e revestimentos a base de Al-Zr através da técnica de pulverização catódica, utilizando um substrato de aço carbono AISI 1020.

Para avaliação do desempenho desses revestimentos nos substratos ferrosos, será realizada a caracterização morfológica e determinação das fases presentes através de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X antes e após a hidrogenação, e ensaios de permeação eletroquímica de hidrogênio foram realizados sob diferentes condições para determinar os parâmetros difusionais.

3.1. Material

Os materiais utilizados como substrato neste trabalho foram o ferro puro e o aço carbono AISI 1020. O ferro puro foi cedido pelo Hydro-Quebec Research Institute na forma de placas de 400 mm de comprimento, 250 mm de largura com espessuras de 1,2 mm e 0,7 mm. O aço carbono AISI 1020 é oriundo de uma barra redonda.

A composição do pó que alimenta o processo de deposição por aspersão térmica de alta velocidade (HVOF - *High Velocity Oxy Fuel*) é a base de alumineto de ferro (FeAl_3) com a adição de Zr e Cr em menos quantidades, conforme apresentada na Tabela 3.1. O tamanho das partículas do pó foram passadas em peneiras das malhas -#270 (53 μm) e -#400 (37 μm), sendo um maior percentagem as partículas da malha -270 (80%).

Para a formação do revestimento a base de Al-Zr foram utilizados alvos metálicos puros de alumínio e zircônio.

Tabela 3.1 Composição química do pó usado no processo de aspersão térmica HVOF

Elemento	Zr	Cr	Al	Fe
% peso	0,20	2,4	15,7	balance

3.2. Deposição de camadas a base de alumínio por aspersão térmica

Os processos de preparação superficial das amostras e deposição das camadas base de alumínio sob o substrato de ferro puro foram realizados no Hydro-Quebec Research Institute (Canadá).

A superfície da placa de ferro puro foi jateada com óxido de alumínio para a retirada de resíduos superficiais até a obtenção de um grau de limpeza Sa3, de acordo com os parâmetros estabelecidos nas normas SSPC-SP5 / NACE 1 [100], SSPC-SP12 / NACE 5 [101] ou Norma ISO 8501-1:2007 [102].

Na sequência, as amostras foram aquecidas a 120°C para favorecer a redução das tensões superficiais geradas pelo jateamento, conforme recomendação da ANSI/AWS C2.18-93 [103], e cortados discos de 20 mm de diâmetro por eletroerosão.

A deposição dos revestimentos Fe-Al foi realizada diretamente numa das faces das placas de ferro pelo processo de aspersão térmica HVOF seguindo os parâmetros do processo indicados na Tabela 3.3. Desenvolveram-se dois tipos de revestimentos pela variação da razão dos pós aspergidos, assim como a espessura do substrato. Portanto, os revestimentos depositados na placa de ferro puro com espessura de 1,2 mm foi denominado revestimento FeAl-1, enquanto que o revestimento depositado na placa de ferro puro com espessura de 0,7 mm foi denominado como FeAl-2.

Tabela 3.2 Parâmetros do processo de aspersão térmica HVOF

Fluxo de oxigênio	250-300 L/min
Fluxo de argônio	80-70 L/min
Fluxo de ar (gás de arraste)	40-50 L/min
Taxa de alimentação do pó	20 g/min
Distância de aspersão	15 polegadas
Potencial da fonte de alimentação	550-700 V
Velocidade de deposição	500-600 m/s
Temperatura da chama	500-550 °C
Número de passes	8-10

3.3. Deposição de camadas base de alumínio por pulverização catódica

Os filmes de intermetálicos de Al-Zr foram depositados pela técnica de pulverização catódica por magnetron (Magnetron Sputtering) nas dependências do Laboratoire des Systèmes Mécaniques et d'Ingénierie Simultanée (LASMIS) na Université de Technologie de Troyes (França). O equipamento de pulverização catódica ALCATEL SCM 650 é representado pelo esquema mostrado na Figura 3.1. O sistema de deposição por pulverização catódica utilizado é composto por uma câmara de alto vácuo que utiliza uma bomba mecânica de pré-vácuo e uma bomba turbo molecular para atingir um alto vácuo de 5×10^{-4} Pa. A deposição dos revestimentos foi realizada a partir de dois alvos metálicos de 200 mm de diâmetro cada, na presença de gás argônio. O fluxo de argônio manteve-se constante em 20 sccm e 0,2 Pa de pressão de trabalho. Os substratos de aço ao carbono AISI 1020 na forma de discos, de 20 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura, foram fixados sobre um suporte rotativo para garantir a homogeneidade, a espessura e a composição química dos depósitos. A velocidade de rotação do porta amostra foi mantida em 12 rpm. A distância entre o porta amostra e os alvos foi de 110 mm. Cada alvo foi ligado a uma fonte de alimentação e um sistema de refrigeração próprio. A corrente de descarga dissipada no alvo de alumínio foi mantida a 3,0 A, enquanto variou-se a corrente do alvo de zircônio para que atingissem os teores estabelecidos de 3, 4, 8 e 9 %at. de zircônio.

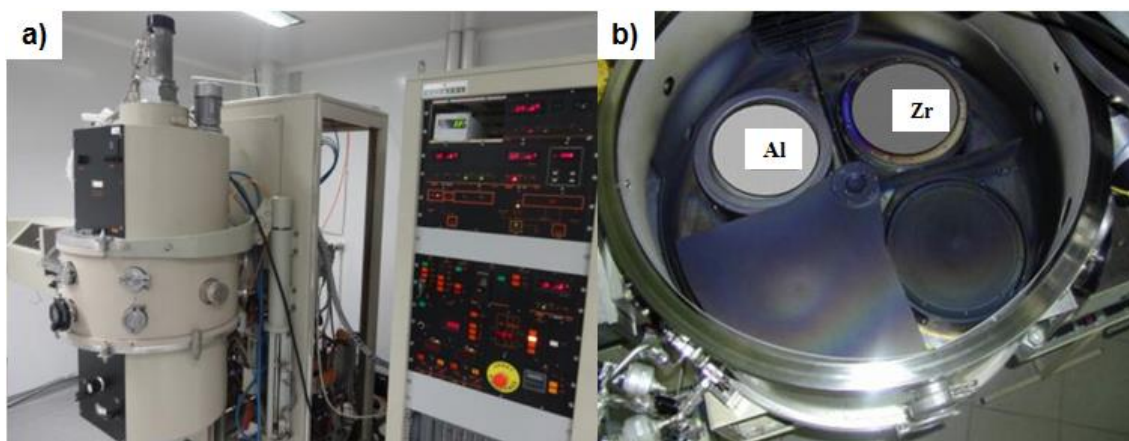


Figura 3.1. Sistema de pulverização catódica por magnetron (a) Equipamento ALCATEL SCM 650 e (b) câmara com alvos de Zr e Al (Adaptado de [104, 105]).

3.4. Preparação de amostras para o teste de permeação eletroquímica

As amostras na forma de discos foram preparadas de acordo com os parâmetros da norma ASTM E3-11 [106]. O desbaste mecânico foi realizado na face não revestida da amostra nas lixas de 100 até 1200 MESH. Após o lixamento, as amostras foram submetidas ao polimento sequencial usando pasta diamante de 6; 3; 1 e 0,25 μm . Por último, foi feita uma limpeza utilizando álcool etílico e secagem com jato de ar quente.

3.5. Permeação eletroquímica

A resistência à absorção do hidrogênio nos revestimentos à base de alumínio foi determinada pela técnica de permeação eletroquímica de hidrogênio usando uma célula composta por dois compartimentos separados pela amostra de estudo. O modo utilizado foi o galvanostático-potenciostático descrito por Devanathan e Stachurski [107] e desenvolvida por Boes e Züchner [108] usando dois potenciostatos. Nesta técnica, no compartimento de geração, o hidrogênio é gerado sobre a superfície da amostra por meio de uma polarização catódica (lado galvanostático), na qual depois de ser adsorvido e absorvido, difunde-se através da espessura da membrana. No compartimento de detecção da célula é mantida numa concentração nula, pela imposição de um leve potencial anódico (lado potenciostático).

Na Figura 3.2 apresenta um esquema do equipamento utilizado no ensaio de permeação de hidrogênio. Para a realização do ensaio, foram utilizados dois potenciostatos AUTOLAB modelo PGSTAT 100N, um computador com software NOVA 2.0 para o controle e aquisição dos dados e uma dupla célula eletroquímica, onde a amostra, que é o eletrodo de trabalho, é a membrana localizada entre os dois compartimentos da célula. O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado, ECS ($\text{pt,Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$) e como contra-eletrodo, um fio de platina. Todos os ensaios foram conduzidos a temperatura ambiente em solução de H_2SO_4 0,1M + 2mg/L As_2O_3 como eletrólito no lado de geração, enquanto NaOH 0,1N foi usado no lado de detecção. O trióxido de arsênio foi adicionado com o objetivo de minimizar o borbulhar de hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho no lado de carregamento catódico, uma vez que ele atua como inibidor da reação de recombinação do hidrogênio, o que aumenta sua absorção no eletrodo de trabalho.

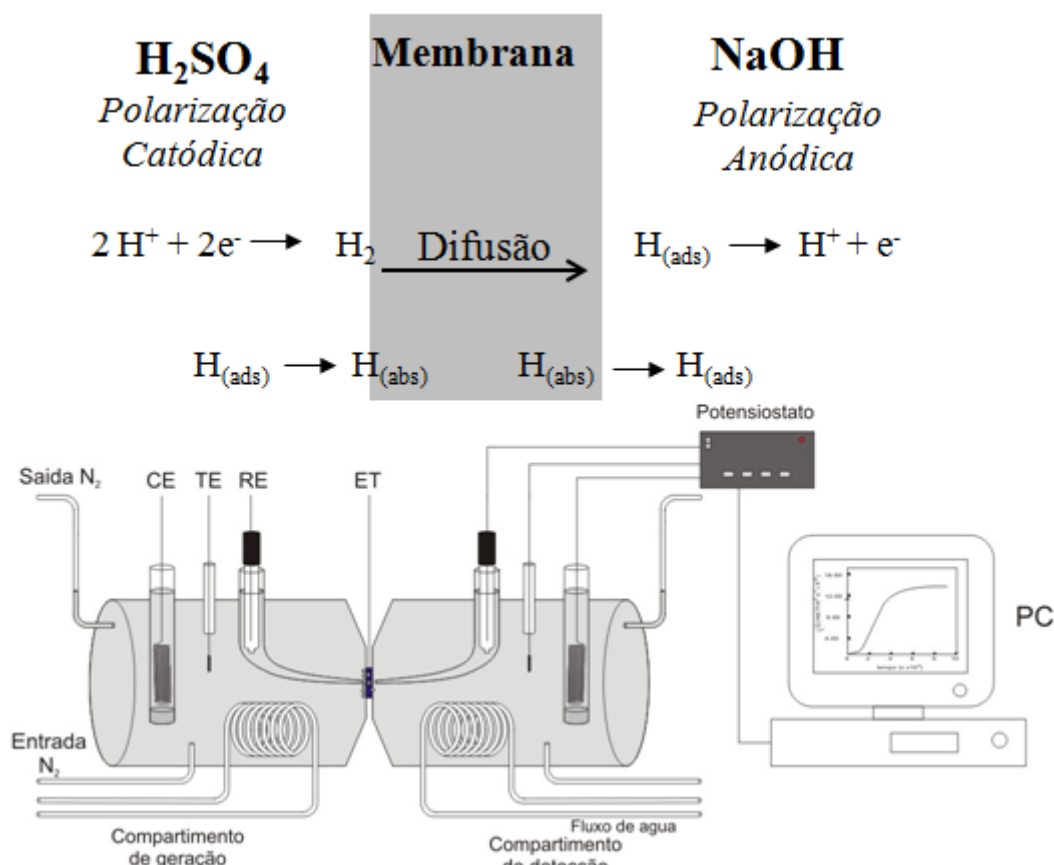


Figura 3.2 Esquema do equipamento de permeação de hidrogênio (Adaptado de [53]) Contra eletrodo CE, Eletrodo de trabalho ET, Eletrodo de referência RE, Termômetro TE.

Para a realização do ensaio de permeação no material compósito (substrato revestido) a face do revestimento à base de alumínio se localizou no compartimento de carga de hidrogênio, enquanto a face não revestida da amostra, polida mecanicamente e com acabamento metalográfico, estava localizada no compartimento de detecção da célula. A chegada de H no lado detecção produz uma corrente anódica que aumenta com o aumento de fluxo de H ao longo do tempo. Os elétrons da geração da corrente anódica correspondem a um átomo de H que deixa a superfície do metal sendo uma estimativa direta da taxa instantânea de permeação de hidrogênio.

As correntes catódicas aplicadas para geração do H foram: 1, 10 e 20 mA. Após atingir o estado estacionário, a corrente de geração foi interrompida permitindo a dessorção do H da superfície do metal. O teste finaliza após garantir que o fluxo de H chegue novamente ao valor da corrente de fundo. Os testes de permeação foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas, PROPMEC do PEMM na UFRJ.

A partir dos dados obtidos, a variação da densidade de corrente de permeação com o tempo, é possível desenhar as curvas de fluxo de permeação de hidrogênio (J) vs o tempo (t) como se apresenta na figura 3.3. O fluxo de permeação de hidrogênio é proporcional à corrente de oxidação registrada pelo potenciostato e calculado aplicando a lei de Faraday descrita na equação 3.1.

$$J_{\infty} = \frac{i_{\infty}}{ZAF} \quad (3.1)$$

onde:

J_{∞} = Fluxo no estado estacionário [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$];

i_{∞} = Corrente de permeação no estado estacionário [$\text{A} = \text{C/s}$];

A = área da membrana exposta a solução [m^2]

Z = Numero de elétrons transferidos;

L = Espessura da amostra [m];

F = Constante de Faraday = 96500 [C mol^{-1}];

Os coeficientes de difusão do substrato foram determinados pela interseção da reta tangente ao ponto de inflexão do transiente de permeação e $J=0$, utilizando o critério do tempo de ruptura (*Time Breakthrough*, t_b), a partir da equação 3.2 e apresentado na figura 3.3

$$D = 0,5 \frac{L^2}{\pi^2 * t_b} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \quad (3.2)$$

onde:

D = Coeficiente de difusão [m^2/s];

L = Espessura do material [m];

t_b = tempo de ruptura (*Time Breakthrough*) [s].

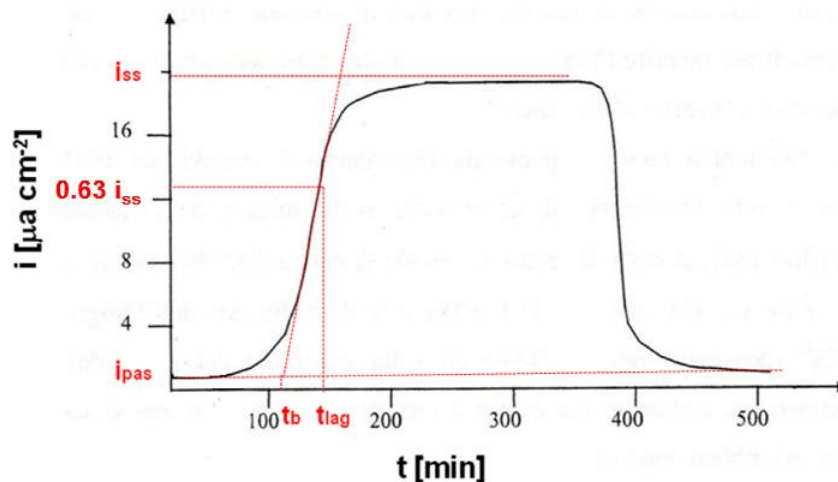


Figura 3.3 Representação esquemática da curva de permeação e a determinação do t_b .

Os parâmetros da cinética de permeação do hidrogênio no material compósito foram determinados seguindo a metodologia proposta por Crank [60] e Shewmon [109]. Considerando o caso simples de uma camada que reveste o substrato, foram realizados dois testes de permeação eletroquímica no modo duplo-potenciostático: um apenas no substrato (S) e outro permeando a partir do revestimento para o substrato (CS).

A aplicação desta metodologia assume que:

1. A espessura do revestimento (L_c) é pequena em comparação com a do substrato (L_s), e o perfil de concentração de hidrogênio no substrato e no revestimento é alto e, portanto não há acúmulo de hidrogênio na sua interface;
2. A camada do revestimento apresenta as mesmas propriedades físicas e químicas em toda a sua espessura;
3. A equação 3.3 é válida

$$\frac{L}{\bar{D}} = \frac{L_c}{D_c} + \frac{L_s}{D_s} \quad (3.3)$$

onde:

L = Espessura total do material compósito ($L=L_c+L_s$),

\bar{D} = Coeficiente de difusão efetiva de hidrogênio no estado estacionário para o material compósito,

D_c = Coeficiente de difusão aparente da camada do revestimento,

D_s = Coeficiente de difusão aparente do substrato.

Para avaliação dos parâmetros difusivos, considera-se primeiro o ensaio de permeação de hidrogênio no substrato. A partir da curva de fluxo vs tempo, a permeabilidade do hidrogênio no estado estacionário ($P_{\infty S}$) foi medida pela equação 3.4.

$$P_{\infty S} = J_{\infty S} * L_S \quad (3.4)$$

O coeficiente de difusão no substrato (D_S) foi determinado pelo critério do *Time Breakthrough*, (t_b) e a solubilidade calculada usando a relação da permeabilidade e difusividade do substrato ($P_{\infty S} = D_S * S_S$).

Para o caso do ensaio da superfície revestida, foi possível determinar a permeabilidade de hidrogênio no estado estacionário da interface da camada do revestimento-substrato metálico ($P_{\infty CS}$) pela relação ($P_{\infty CS} = J_{\infty CS} * L$), estabelecendo o coeficiente de difusão efetiva de hidrogênio no estado estacionário (\bar{D}) dado pela equação 3.2, e estimando o coeficiente de difusão aparente da camada do revestimento (D_C) pela equação 3.3. A solubilidade aparente de hidrogênio da camada do revestimento (S_C) será obtida pela aplicação da equação 3.5.

$$S_C = \frac{P_{\infty CS}}{\bar{D}} \quad (3.5)$$

A partir do conhecimento dos valores de D_C , S_C e L_C determina-se a permeabilidade de hidrogênio no estado estacionário da camada do revestimento ($P_{\infty C}$) pela relação ($P_{\infty C} = D_C * S_C$).

3.6. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi realizada com o objetivo de identificar as **fases** cristalinas presentes na superfície dos revestimentos desenvolvidos por aspersão térmica de alta velocidade (HVOF) e pulverização catódica por magnetron. As análises de difração de raios-X foram realizadas usando um difratômetro BRUKER D8 Discover, apresentado na figura 3.4, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$) localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LABMIC) que faz parte do PEMM da COPPE/UFRJ. Os teste de difração de raios-X foram desenvolvidos nas condições do intervalo 20 a 90° para o ângulo 2θ , passo 0,02 e uma taxa de 0,6°/s. As identificações das fases foram realizadas usando-se o software Powder-cell e a base de dados do Pearson's Handbook [110].

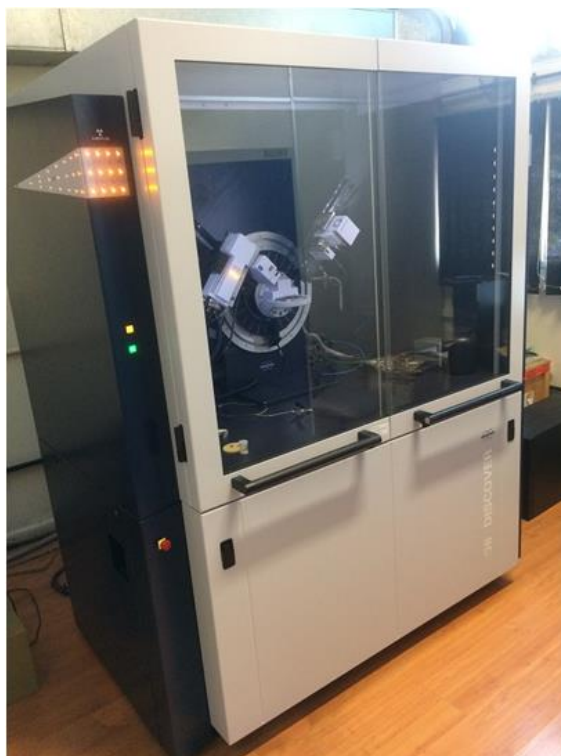


Figura 3.4 Equipamento de DRX, difratômetro BRUKER D8 *Discover*.

3.7. Microscopia eletrônica de varredura

A análise microestrutural e morfológica das superfícies revestidas antes e após o teste de permeação de hidrogênio foi realizada no microscópio JEOL JSM 6460, operando a 15 kV. Para a determinação da espessura das camadas depositadas, foram realizadas cinco medidas de espessura em pontos diferentes no material utilizando o software de análise de imagens Image J.

A análise de composição química elementar foi desenvolvida através de um detector de energia dispersiva de raios-X, com um sistema EDX Noran e um módulo Asid, acoplados ao microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6460. O equipamento se encontra no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LABMIC) que faz parte do PEMM da COPPE/UFRJ.

As superfícies observadas foram preparadas metalograficamente e atacadas quimicamente com Nital 2% por um tempo de imersão de 1 min. As imagens foram

produzidas no modo de detecção por elétrons secundários (*Secondary Electrons, SE*) e também por retroespalhados (*Back Scattered Electrons, BSE*).

A figura 3.5 apresenta um diagrama esquemático para melhor compreensão da caracterização das amostras analisadas neste estudo.

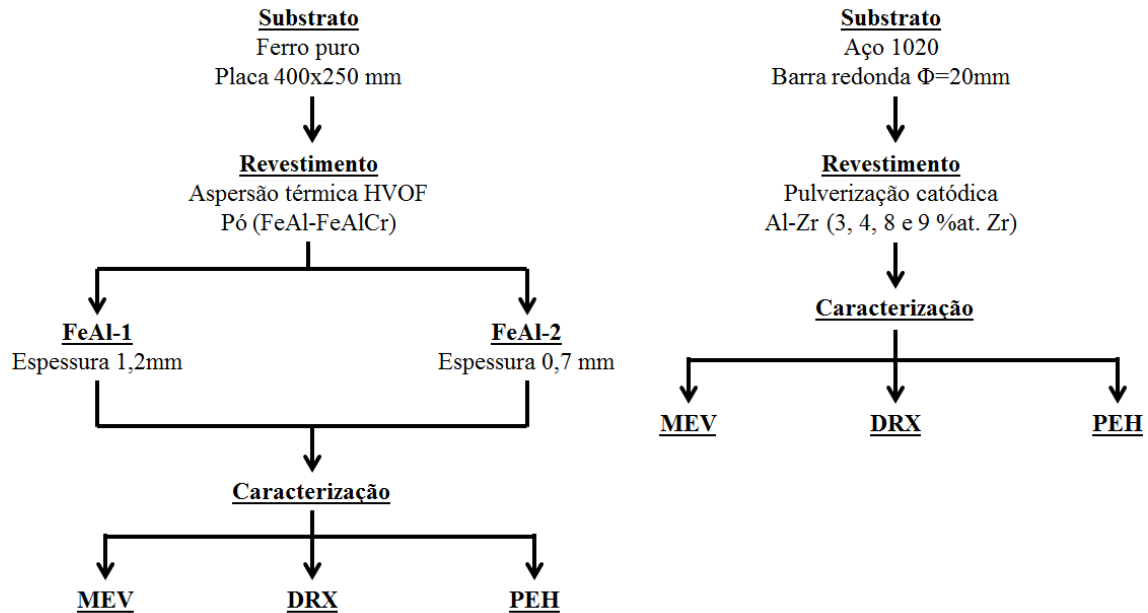


Figura 3.5 Diagrama esquemático da caracterização de amostras neste estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram agrupados em função das duas ligas de alumínio propostas como barreira para a permeação de hidrogênio, Fe-Al e Al-Zr, e os tratamentos superficiais para melhorar as propriedades dos substratos. As análises serão apresentadas conforme descrição a seguir:

- Deposição de camadas de Fe-Al por aspersão térmica: análise metalográfica via microscopia eletrônica de varredura, análise elementar semi-quantitativa via EDS, difração de Raios-X das amostras de ferro puro revestidas.
- Deposição de camadas de Al-Zr pulverização catódica: análise metalográfica via microscopia eletrônica de varredura, análise elementar semi-quantitativa via EDS, difração de Raios-X das amostras de aço ao carbono revestidas.

4.1. Caracterização dos revestimentos e substratos após os processos de deposição

4.1.1. Revestimentos à base de Fe-AL depositados no substrato de ferro puro por HVOF

A caracterização morfológica é de especial interesse ao determinar propriedades de aderência e coesão no sistema revestimento-substrato, assim como na identificação de defeitos que causam a fragilização pelo hidrogênio.

A Figura 4.1 apresenta as imagens da seção transversal da amostra FeAl-1. Observa-se uma ligeira camada de óxido correspondente à interação do revestimento com oxigênio presente no ar durante o tempo de preservação da amostra antes da análise. Também é possível diferenciar a região correspondente ao substrato e ao revestimento de Fe-Al. A revelação da microestrutura do substrato e do revestimento foi realizada através do ataque químico com nital 2% por um tempo de imersão de 1 minuto.

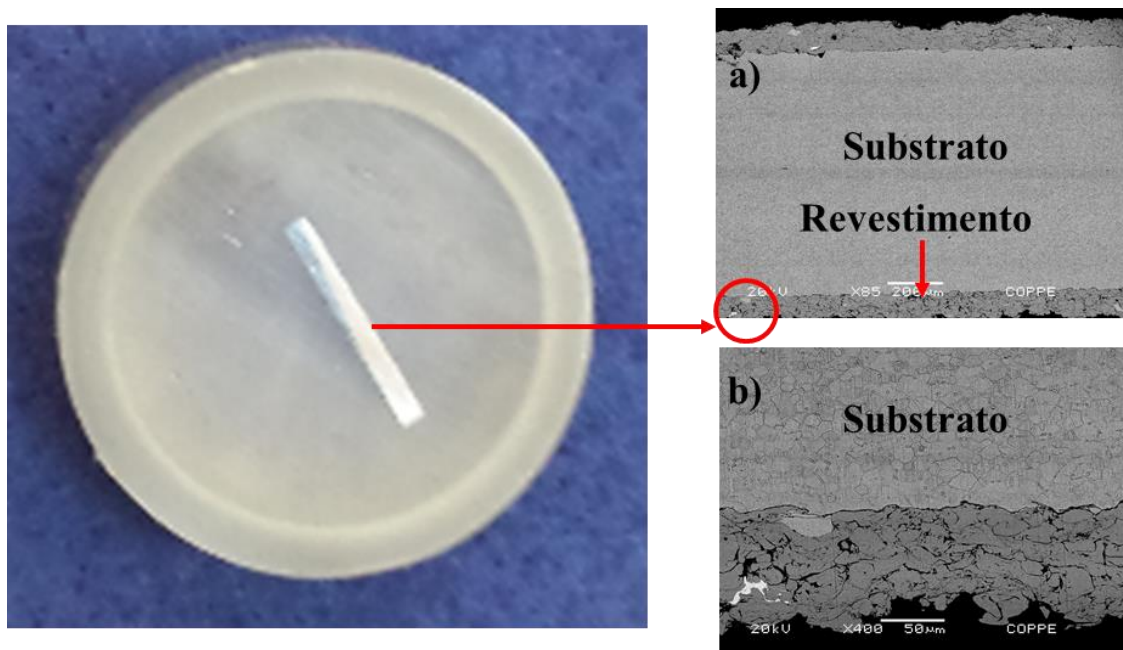


Figura 4.1 Seção transversal da amostra com revestimento por MEV-elétrons retroespalhados. (a) Aumento nominal 85x, (b) aumento nominal 400x.

Na Figura 4.2 é possível de observar que a camada do revestimento é densa, assim como apresentando três regiões distintas: o revestimento na parte superior, a interface delimitada por uma pequena linha contínua no meio e o substrato (ferro puro) na parte inferior, assim como algumas zonas com baixo nível porosidade e trincas ao longo da espessura do revestimento. A medida de espessura dos revestimentos mostra que a amostra FeAl-1 possui uma espessura de $144,7 \pm 12,98 \mu\text{m}$, enquanto que a espessura do revestimento FeAl-2 é $114,1 \pm 8,74 \mu\text{m}$. A diferença de espessura dos revestimentos pode ser causada pela variação de algum parâmetro durante o processo de aspersão térmica tais como distância da pistola (ferramenta de deposição), tensão ou corrente usada [66].

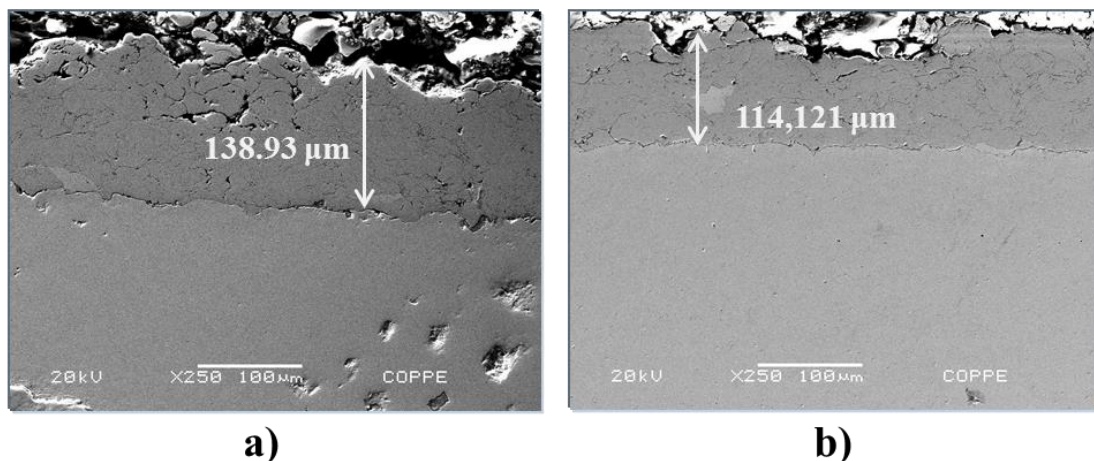


Figura 4. 2. Micrografia da seção transversal, identificando a medição da espessura da camada revestida (MEV-elétrons secundários, aumento nominal 250x). (a) FeAl-1 e (b) FeAl-2.

O revestimento exibido na Figura 4.3 apresenta uma morfologia lamelar, composta por partículas aglomeradas orientadas ao longo da superfície do substrato. Distinguem-se duas regiões no lado do revestimento. Uma região escura localizada principalmente nos contornos das partículas, correspondentes a descontinuidades do revestimento como: poros, partículas não fundidas, microtrincas, ou formação de inclusões de óxidos resultantes do processo de deposição por HVOF. Na outra parte, se exhibe uma região cinzenta que representa as gotículas (panquecas) do intermetálico de ferro-alumínio solidificadas. Os revestimentos desenvolvidos pelo processo de aspersão térmica (HVOF) se caracterizam por possuir uma porosidade extremamente baixa, <1%, reduzido nível de óxidos e uma elevada força de adesão em relação aos outros processos de aspersão térmica convencionais [66].

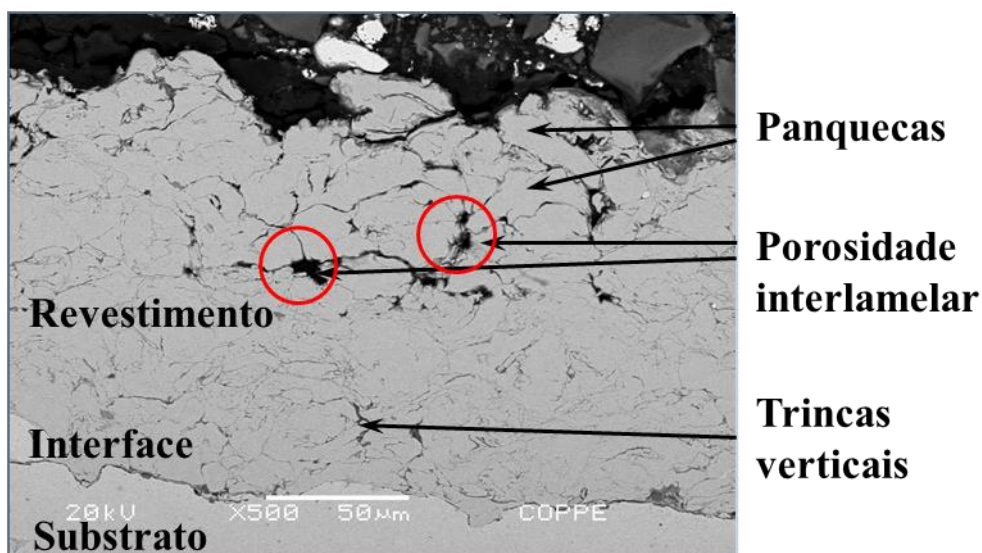


Figura 4. 3. Micrografia da seção transversal das morfologias do revestimento FeAl-1 (elétrons retroespalhados, aumento nominal 500x).

A Figura 4.4 apresenta um comparativo das morfologias dos revestimentos FeAl-1 e FeAl-2 obtidas por MEV no modo de detecção por elétrons retroespalhados. Os dois revestimentos aparentam serem homogêneos e possuem um bom ancoramento sobre o substrato. As interfaces entre as camadas dos revestimentos estudados e o substrato tem poucas irregularidades e baixa porosidade, aspecto comum nos depósitos por aspersão térmica HVOF devido à interação da energia cinética das partículas quando impactam na superfície rugosa do substrato. Estas características são determinantes na adesão e coesão dos revestimentos que garantem a função protetora da superfície [66].

O revestimento FeAl-2 exibe poros muito pequenos e distribuídos pela seção analisada. Entretanto, o tamanho dos defeitos apresentados no revestimento FeAl-1 é maior do que no revestimento FeAl-2. Acredita-se que outro fator decisivo no aumento do número e tamanho dos defeitos apresentados no revestimento FeAl-1 seja devido à diferença na espessura do substrato, que é correspondente a quase o dobro em relação com o revestimento FeAl-2, o que afeta a taxa de solidificação das panquecas além de aumentar as tensões residuais. Este fator pode ser determinante no caráter barreira para a permeação de hidrogênio deste revestimento devido à facilidade do hidrogênio se acumular e difundir pelos vazios (poros). Portanto, o controle dos parâmetros de operação que reduzam as tensões na interface substrato-revestimento, favoreceram a deformação plástica das gotículas, melhorando sua adesão ao revestimento, aumentando a compactação, e reduzindo assim o nível de vazios, porosidades e microfissuras [111].

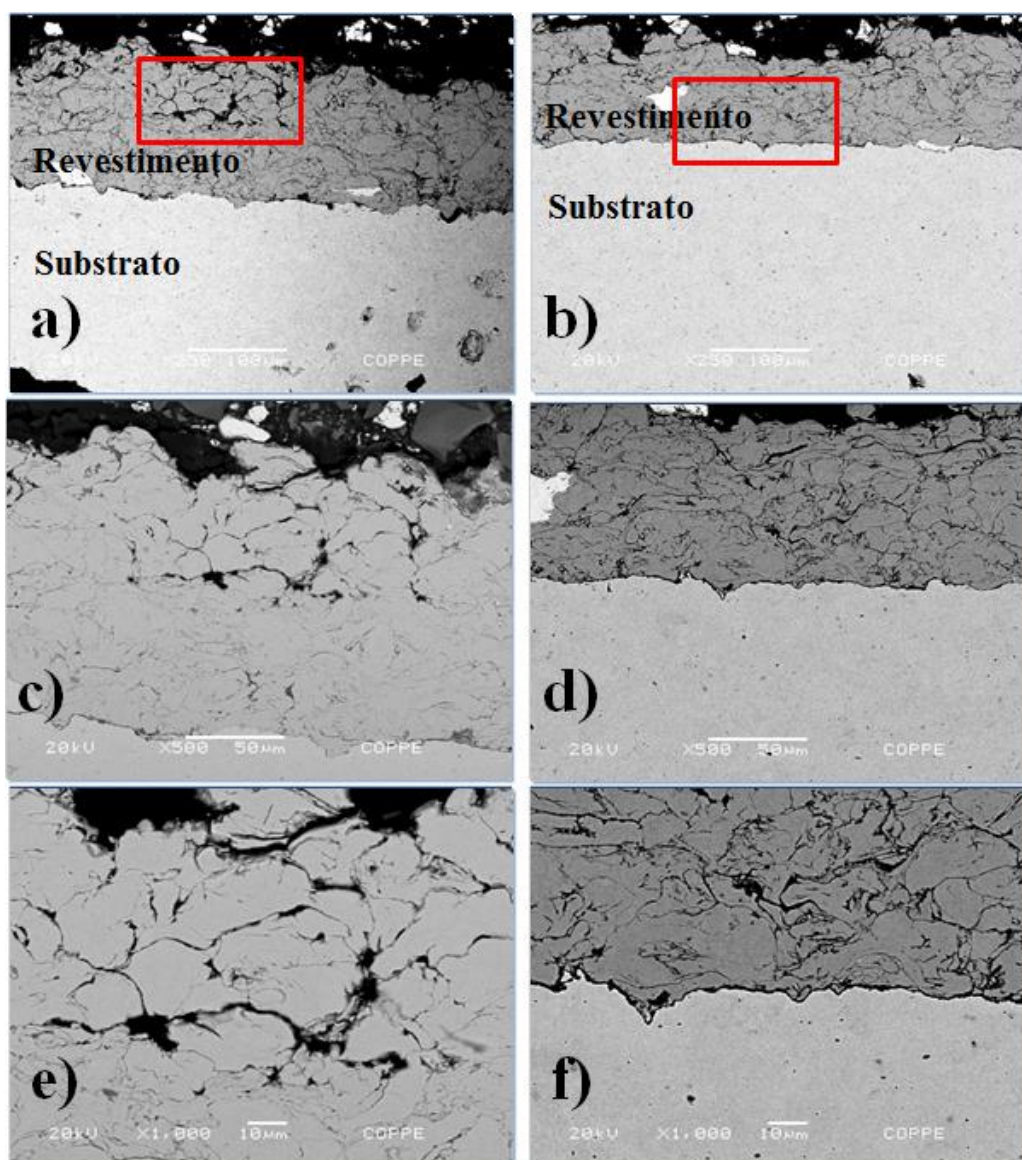


Figura 4. 4. Imagem MEV por elétrons retroespalhados da secção transversal do
 a) Revestimento FeAl-1, b) Revestimento FeAl-2.

A análise da superfície dos revestimentos FeAl-1 e Feal-2 é apresentada na Figura 4.5 e confirma a presença de uma maior quantidade e tamanho de defeitos, poros e microtrincas, nos revestimentos No 1. Os círculos vermelhos nas Figuras indicam que os defeitos encontrados na amostra.

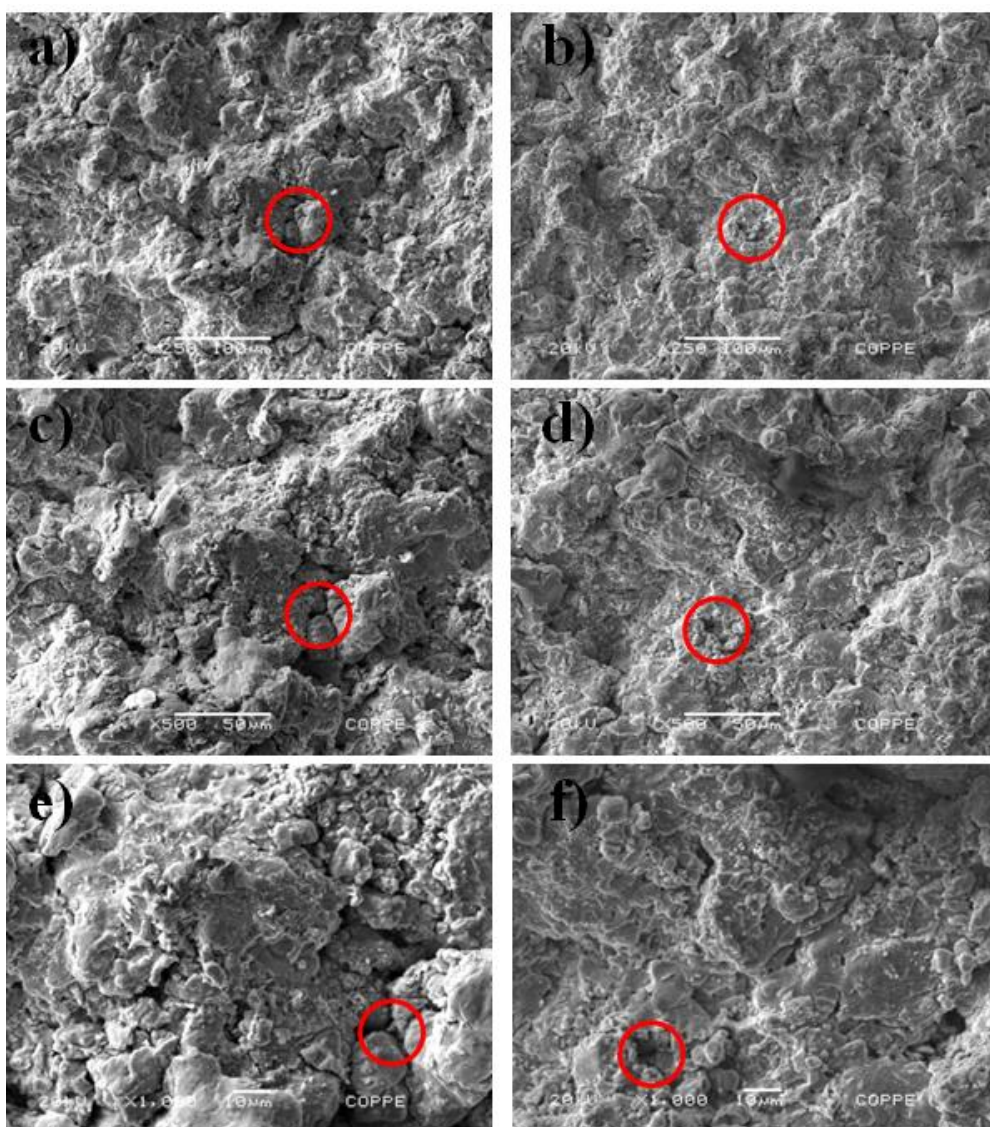


Figura 4. 5. Imagem das superfícies (elétrons secundários) dos revestimentos FeAl-1 aumento nominal a) 250x, (b) 500x, (c) 1000x, FeAl-2 aumento nominal (d) 250x, (e) 500x e (f) 1000x.

A análise de composição química semiquantitativa dos revestimentos depositados por aspersão térmica HVOF foi realizada via espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A análise pontual EDS, indicando os elementos de liga presentes, foi desenvolvida em três regiões diferentes: revestimento, interface revestimento-substrato e o substrato. O perfil de varredura EDS se realizou na mesma região de análise.

Os resultados da análise do revestimento são mostrados na Figura 4.6 e Tabela 4.1. As três primeiras varreduras, pontos 1, 2 e 3, correspondem à camada do revestimento depositado. A interface revestimento-substrato é observada como a linha de cor preta

onde se fez a varredura do ponto 4. A varredura do ponto 5 corresponde ao substrato de ferro puro, região de cor cinza claro.

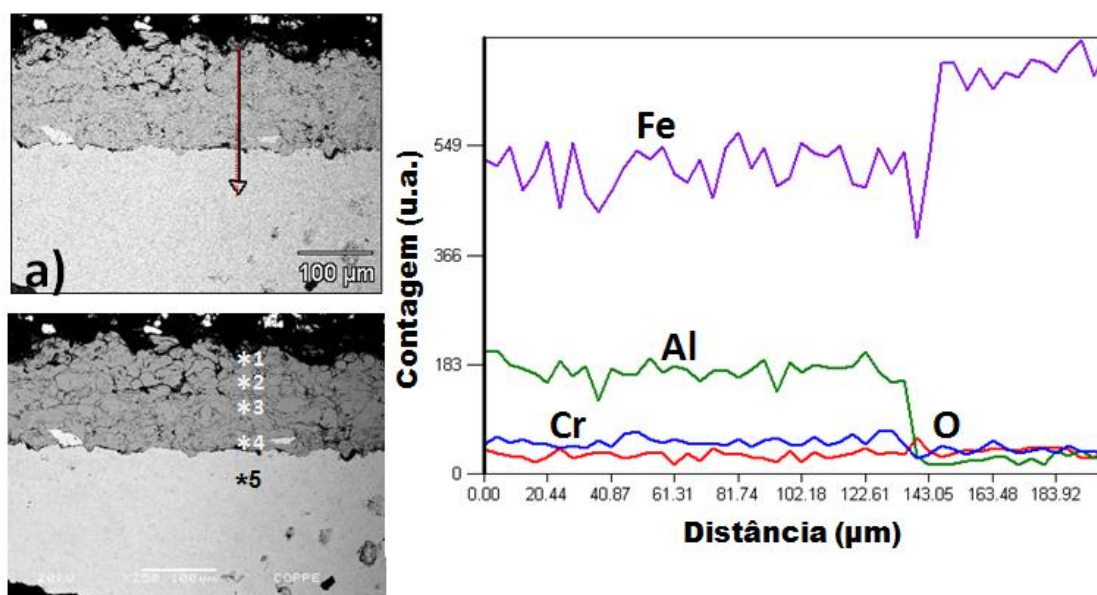


Figura 4.6. Imagem da seção transversal do revestimento FeAl-1 indicando (a) que a direção da varredura de perfil do EDS ocorreu do revestimento para o substrato, (b) as referências para a análise de EDS pontual (elétrons secundários, aumento nominal 250x) e (c) varredura de EDS da seção transversal do revestimento FeAl-1.

Tabela 4.1. Resultados da análise por EDS pontual do revestimento FeAl-1, correspondentes à Figura 4.6 (b).

Ponto	% Peso				% Atômica			
	O	Al	Cr	Fe	O	Al	Cr	Fe
1	3,50	14,04	1,94	80,55	9,86	23,42	1,68	65,04
2	---	13,81	2,39	83,80	---	24,87	2,23	72,90
3	---	13,87	2,28	83,85	---	24,97	2,13	72,90
4	3,23	15,29	1,95	79,54	9,04	25,41	1,68	63,87
5	---	---	---	100	---	---	---	100

Observou-se na análise pontual que os teores de Fe e Al estão presentes em quantidades bem superiores a dos outros elementos químicos e, correspondem à uma composição atômica de 64-73% Fe, 24-26% Al que se relaciona a alguma fase de

alumineto de ferro (FeAl). Baseados na composição percentual e estequiométrica, sugerem-se os aluminetos Fe_3Al e FeAl como candidatos a estarem presentes na camada do revestimento. No entanto, algumas outras fases de aluminetos de ferro podem estar presentes devido as altas taxas de resfriamento do processo HVOF que produz formação de fases fora do equilíbrio, tal qual como foi apontado por Cinca [112] no seu estudo.

A Figura 4.7 e a Tabela 4.2 apresentam os resultados da análise EDS para o revestimento FeAl-2. O resultado mostrou que o revestimento FeAl-2 possui pequenas diferenças em composição química quando comparado ao revestimento No 1. As duas primeiras varreduras, pontos 1 e 2, correspondem à camada do revestimento. A varredura do ponto 3 foi realizada em uma região perto da interface revestimento-substrato de ferro, enquanto que o ponto 4 é referente ao do substrato. Observou-se a presença de uma quantidade de oxido na interface entre o revestimento e o substrato, hipótese que será confirmada no ensaio de DRX.

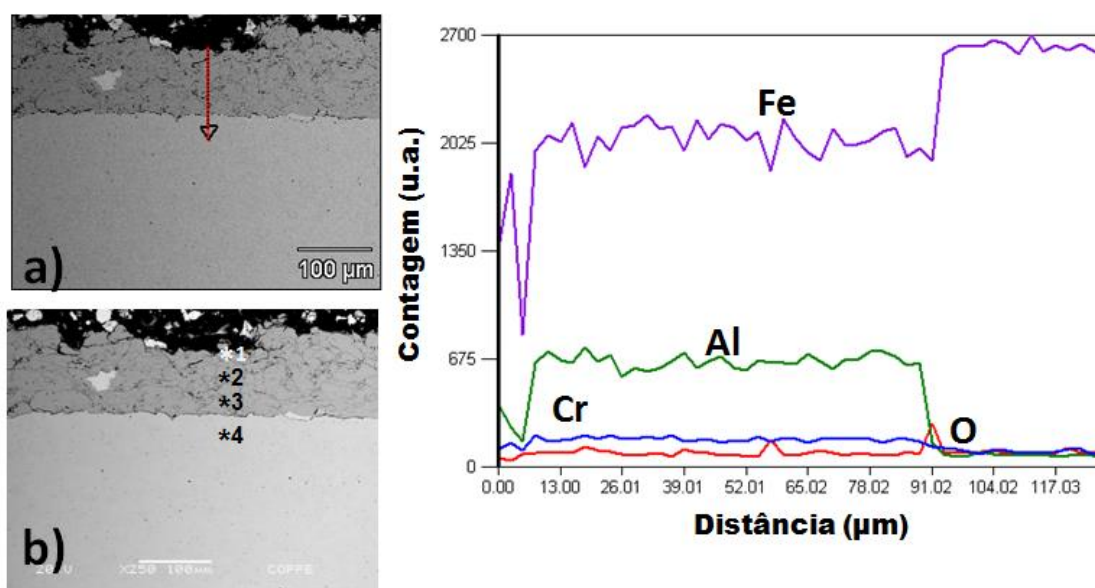


Figura 4.7. Imagem da seção transversal do revestimento **FeAl-2** indicando (a) que a direção da varredura de perfil do EDS ocorreu do revestimento para o substrato, (b) as referências para a análise de EDS pontual (elétrons secundários, aumento nominal 250x) e (c) varredura de EDS da seção transversal do revestimento **FeAl-2**.

Tabela 4.2 Resultados da análise por EDS pontual do revestimento FeAl-2, correspondentes à Figura 4.7 (b).

Ponto	% Peso				% Atômica			
	O	Al	Cr	Fe	O	Al	Cr	Fe
1	---	15,52	2,17	82,31	---	27,51	2,00	70,49
2	3,84	15,80	2,27	78,09	10,57	25,83	1,93	61,67
3	---	14,96	2,26	82,79	---	26,65	2,09	71,26
4	---	---	---	100	---	---	---	100

As análises do perfil de composição elementar (varredura de linha) na secção transversal dos dois revestimentos confirmaram que suas composições químicas são muito homogêneas ao longo de toda a seção transversal. O teor de alumínio diminui o valor de contagem elementar para zero quando atinge a interface revestimento-substrato. Este comportamento confirma a ausência de alumínio em regiões no substrato, o que certifica que não houve difusão. Observou-se que o teor de oxigênio nos revestimentos é baixo e constante ao longo da varredura linear. O alumínio possui uma elevada afinidade pelo oxigênio, o que contribui para formar alumina (Al_2O_3) na superfície do revestimento ou na interface revestimento-substrato. As discontinuidades estruturais do revestimento, poros e fissuras, podem ser observadas como picos irregulares nas linhas dos elementos individuais nas Figuras 4.6 e 4.7 [113].

A Figura 4.8 apresenta a comparação entre os difratogramas dos revestimentos de Fe-Al antes do ensaio de permeação de hidrogênio. Observou-se a formação do mesmo tipo de intermetálicos de Fe-Al nos dois revestimentos estudados, consistindo de FeAl, Fe_3Al , FeAl_2 , Fe_2Al_5 , e FeAl_3 , sendo FeAl e Fe_3Al as principais fases já que apresentaram os picos mais predominantes. Resultados similares foram reportados por Forcey e Perujo [31, 78] na formação de camadas à base de alumínio nos aços inoxidáveis 316L e martensítico DIN 1.4914 pelo processo de aluminizado por cementação e aspersão a plasma no vácuo. Os autores encontraram que a camada superficial do revestimento à base de alumínio consistia de uma variedade de intermetálicos de Al-Fe tais como FeAl, FeAl_3 , FeAl_2 e Fe_2Al_5 .

As diferenças apresentadas nos difratogramas dos revestimentos desenvolvidos neste estúdio, tais como a intensidade e ensanchamiento dos picos das fases, podem estar

associadas as mudanças do teor de alumínio na fração volumétrica de intermetálicos presentes em cada revestimento, derivado de alguma variação na taxa de alimentação, razão e granulometria do pó que afetariam a taxa de solidificação no revestimento depositado por aspersão térmica HVOF. Hout et al. [114] encontraram um comportamento similar no estudo de espumas de ferro com revestimentos à base de alumínio formados pelo processo de aluminização por cementação. Os autores encontraram que a presença de aluminetos de ferro, FeAl , Fe_3Al e Fe_2Al_5 , nas espumas de ferro, porosas e esponjosa, aumentou com o aumento do tempo de aluminização, que a sua vez indicaram a ocorrência de reações pela difusão do alumínio no ferro. O aumento do tempo de aluminização levou a mudanças de fases na superfície da espuma de ferro de $\text{Fe-Fe}_2\text{Al}_5/\text{FeAl}$ para $\text{Fe-FeAl}/\text{Fe}_3\text{Al}$.

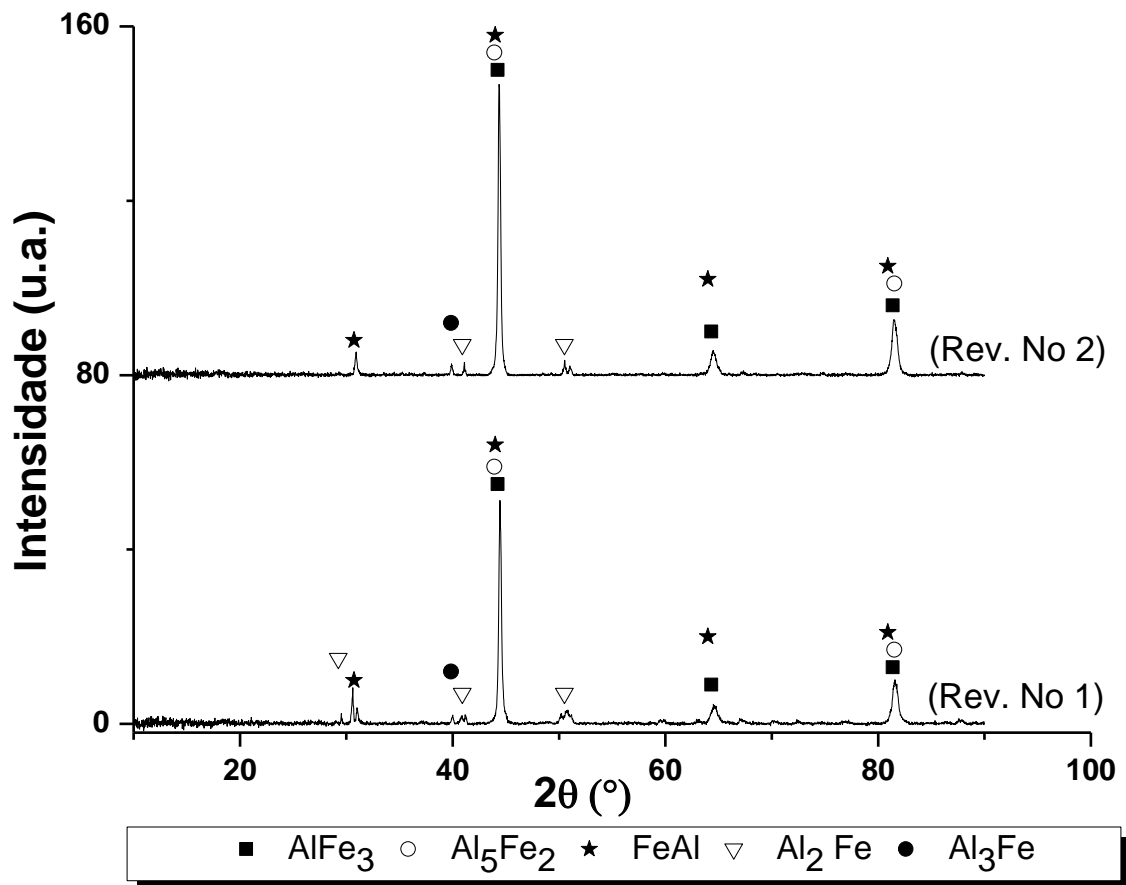


Figura 4. 8 Difratoograma dos revestimentos Fe-Al na condição antes do ensaio de permeação de hidrogênio.

4.1.2. Revestimentos à base de Al-Zr depositados por pulverização catódica

A partir da análise por MEV foi possível determinar que a espessura dos filmes depositados por pulverização catódica é de $14 \pm 2 \mu\text{m}$. Nas Figuras 4.9 e 4.10 é possível observar que todos os filmes são muito densos, compactos e homogêneos. O filme crescido com 3 % at. de Zr se caracteriza por ser o mais compacto, enquanto os demais apresentaram zonas irregulares na interface revestimento-substrato. Estas heterogeneidades entre os filmes crescidos são características dos processos de pulverização por *Magnetron Sputtering* na mudança das orientações cristalográficas e textura na coalescência dos núcleos de material condensado no substrato a revestir [32].

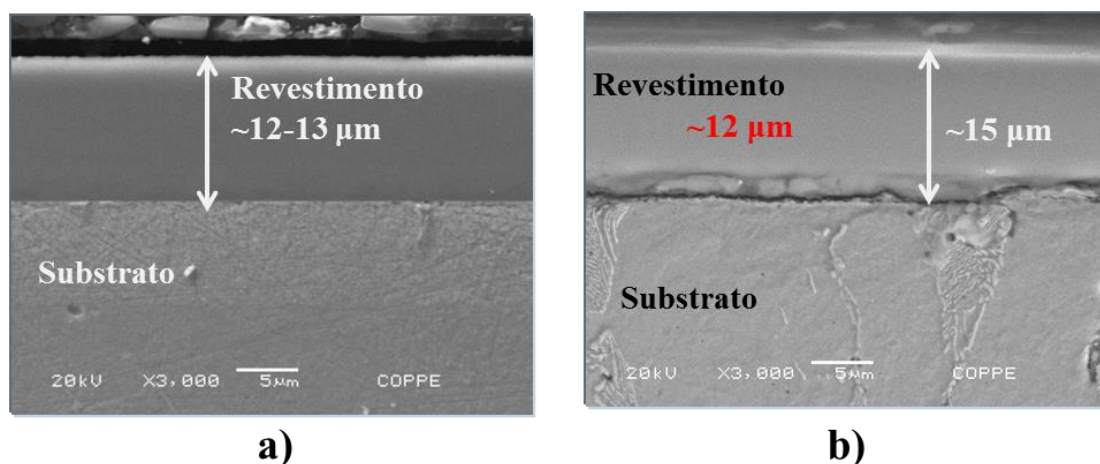


Figura 4. 9. Micrografia da seção transversal dos filmes Al-Zr (a) 3 %at. Zr, (b) 4 % at. Zr. (elétrons secundários, aumento nominal 3000x).

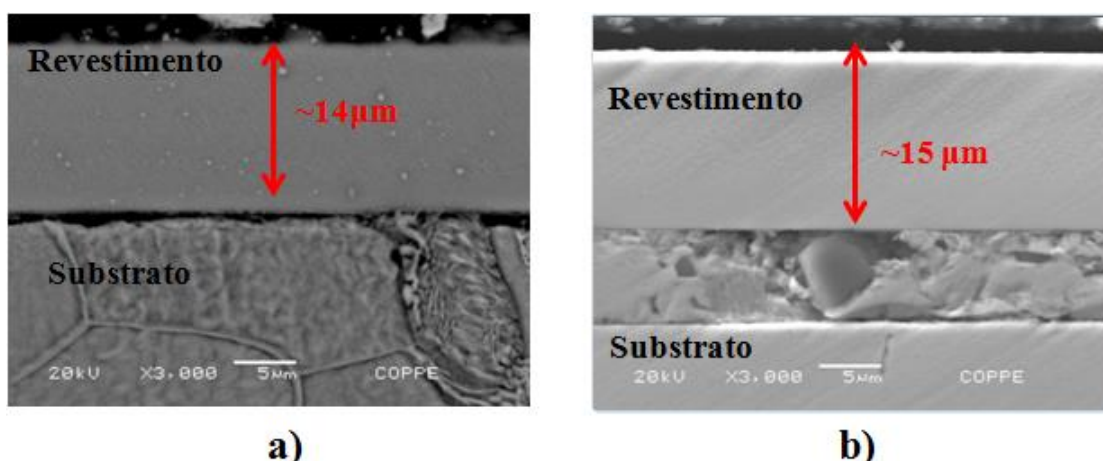


Figura 4. 10. Micrografia da seção transversal dos filmes Al-Zr (a) 8 %at. Zr, (b) 9 % at. Zr. (elétrons secundários, aumento nominal 3000x).

As análises elementares mostradas nas Figuras 4.3 a 4.6 determinaram que todos os filmes apresentaram uma composição química homogênea em toda sua espessura. As concentrações do Al e Zr permaneceram invariantes em toda a camada, mas caem abruptamente para zero na interface revestimento-substrato. Isto indica que não houve difusão das espécies de Al e Zr para o substrato devido às baixas condições de temperatura apresentadas nos processos de pulverização catódica. A concentração do Fe apresentou um comportamento oposto ao descrito anteriormente, porque sua concentração aumentou quando ultrapassa a interface. Por outro lado, as diferenças observadas nos resultados da análise semi-quantitativa reportados nas Tabelas 4.3 a 4.6 sugerem que as fases presentes nos revestimentos correspondem a Al (cfc) e Al_3Zr .

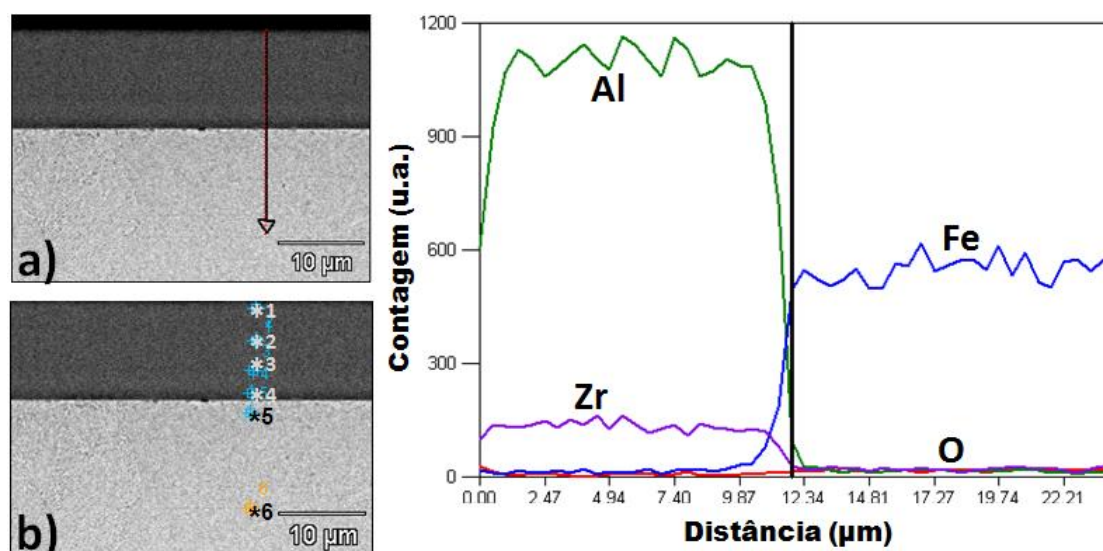


Figura 4.11 Imagem da seção transversal do revestimento Al-Zr (3 %at. Zr) indicando (a) que a direção da varredura de perfil do EDS ocorreu do revestimento para o substrato, (b) as referências para a análise de EDS pontual (elétrons secundários, aumento nominal 3000x) e (c) varredura de EDS da seção transversal do revestimento.

Tabela 4.3. Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (3 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.11 (b).

Ponto	% Peso				% Atômica			
	O	Al	Fe	Zr	O	Al	Fe	Zr
1	6,25	65,05	---	28,71	12,53	77,37	---	10,10
2	---	71,38	---	28,62	---	89,40	---	10,60
3	---	71,30	1,50	27,20	---	89,05	0,91	10,05
4	---	65,26	13,48	21,26	---	83,60	8,34	8,06
5	---	---	100	---	---	---	100	---
6	---	---	100	---	---	---	100	---

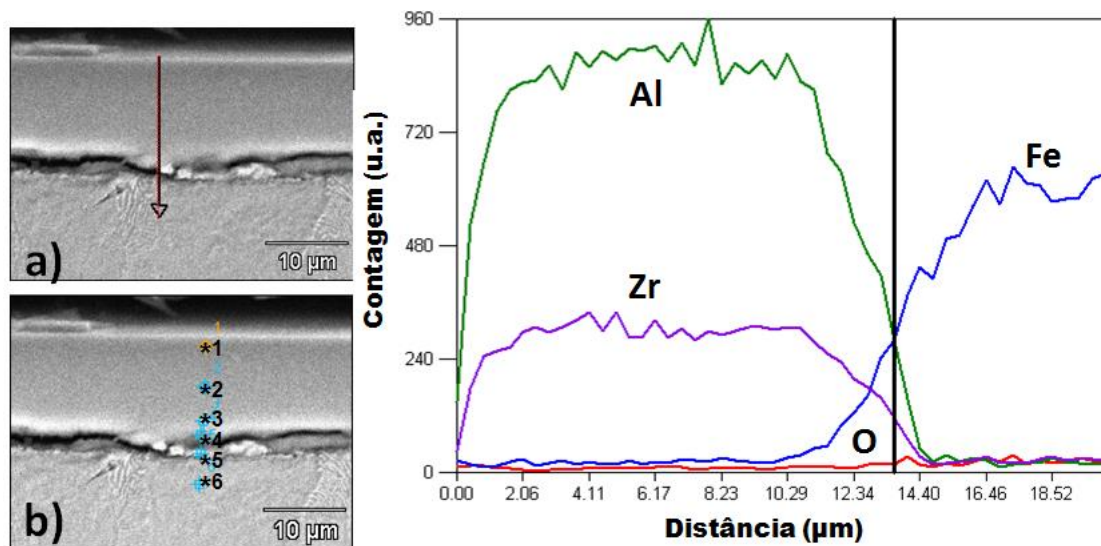


Figura 4. 12. Imagem da seção transversal do revestimento Al-Zr (4 %at.Zr) indicando (a) que a direção da varredura de perfil do EDS ocorreu do revestimento para o substrato, (b) as referências para a análise de EDS pontual (elétrons secundários, aumento nominal 3000x) e (c) varredura de EDS da seção transversal do revestimento.

Tabela 4. 4. Resultados da análise de EDS pontual do filme Al-Zr (4 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.12 (b).

Ponto	% Peso				% Atômica			
	O	Al	Fe	Zr	O	Al	Fe	Zr
1	---	52,94	1,86	45,20	---	78,48	1,35	20,17
2	---	52,39	1,99	45,62	---	78,37	1,44	20,19
3	2,05	50,33	5,04	42,58	5,02	73,14	3,54	18,30
4	7,90	30,65	43,98	17,47	18,92	43,55	30,19	7,34
5	5,42	17,07	66,28	9,16	14,66	27,38	50,96	4,35
6	---	---	100	---	---	---	100	---

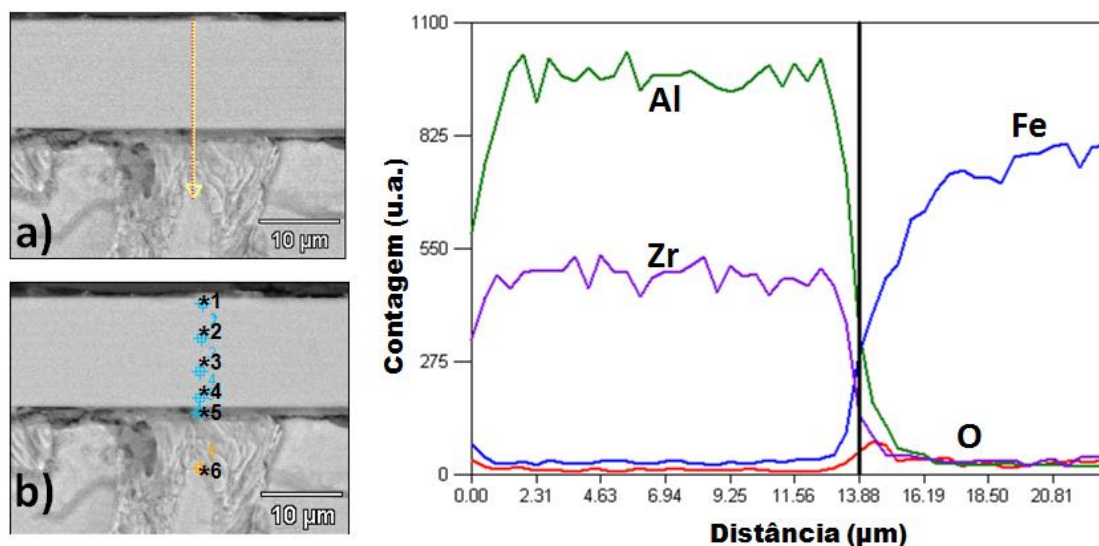


Figura 4.13 Imagem da seção transversal do revestimento Al-Zr (8 %at. Zr) indicando (a) que a direção da varredura de perfil do EDS ocorreu do revestimento para o substrato, (b) as referências para a análise de EDS pontual (elétrons secundários, aumento nominal 3000x) e (c) varredura de EDS da seção transversal do revestimento.

Tabela 4.5. Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (8 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.13 (b).

Ponto	% Peso				% Atômica			
	O	Al	Fe	Zr	O	Al	Fe	Zr
1	---	44,76	---	55,24	---	73,26	---	26,74
2	---	45,27	---	54,73	---	73,66	---	26,34
3	---	45,91	---	54,09	---	74,15	---	25,85
4	---	45,55	---	54,45	---	73,88	---	26,12
5	3,91	22,83	55,32	17,94	10,80	37,42	43,08	8,70
6	---	---	100	---	---	---	100	---

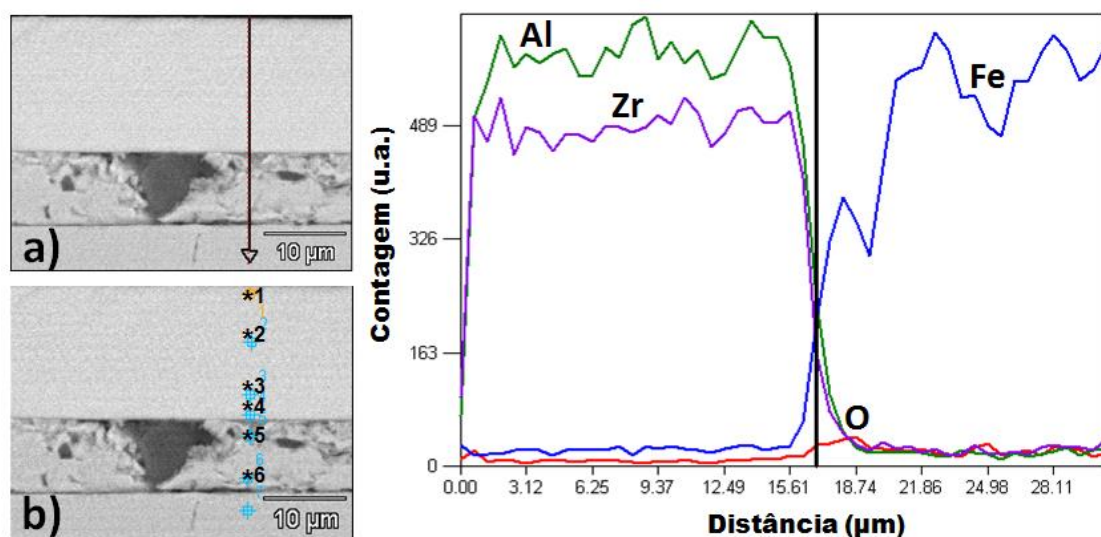


Figura 4.14 Imagem da seção transversal do revestimento Al-Zr (9 %at. Zr) indicando (a) que a direção da varredura de perfil do EDS ocorreu do revestimento para o substrato, (b) as referências para a análise de EDS pontual (elétrons secundários, aumento nominal 3000x) e (c) varredura de EDS da seção transversal do revestimento.

Tabela 4.6. Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (9 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.22 (b).

Ponto	% Peso				% Atômica			
	O	Al	Fe	Zr	O	Al	Fe	Zr
1	4,42	33,24	---	62,34	12,61	56,21	---	31,18
2	1,76	35,23	---	63,01	5,22	61,98	---	32,80
3	---	35,43	---	64,57		64,97	---	35,03
4	7,07	30,88	8,69	53,36	18,99	49,18	6,69	25,14
5	5,24	0,69	94,07	---	15,57	1,22	83,21	---
6	---	---	100	---	---	---	100	---

A Figura 4.15 mostra os difratogramas dos revestimentos de Al-Zr na condição como recebido. Observou-se que o filme crescido com o menor teor de zircônio (3 at.% de Zr) apresentou picos característicos do alumínio cristalino α -Al (cfc). O aumento do teor de Zr provocou a redução da intensidade e o alargamento dos picos de Al- α (cfc). Este comportamento pode ser atribuído à amorfização do revestimento Al-Zr com o aumento do Zr. O que significa que o filme crescido com 9 at. % de Zr apresentou uma maior amorfização com uma pequena parcela de alumínio cristalino remanescente. A formação de fases amorfas nos revestimentos é característica dos processos de pulverização pelas elevadas taxas de resfriamento envolvidas. Este comportamento foi explicado por Inoue [115, 116], indicando que quando o metal líquido é resfriado a uma elevada taxa, pode originar uma configuração atômica desordenada, semelhante à estrutura líquida, pode se manter até temperatura ambiente, formando fases amorfas. Além disso, a diferença no fator de tamanho (raio atômico) das espécies depositadas afetam a estabilidade do líquido super-resfriado. No caso das ligas Al-Zr, há uma notável diferença de raio atômico entre o Zr (160 pm) e o Al (143 pm) que desenvolvem distorções de rede, aumentam a estabilidade do líquido super-resfriado e consequentemente causam restrições à fase cristalina [116]. Tarasi et al. [117] obtiveram formação de fases amorfas nos revestimentos de Al-Zr realizados por aspersão térmica, HVOF. Os autores encontraram que os átomos de alumínio apresentam uma elevada solubilidade na rede do zircônio, caracterizada pela substituição dos átomos de Zr quando baixas quantidades de Al estão sendo dissolvidas e, pela localização nos sítios intersticiais do Zr quando a quantidade de Al é elevada.

Observações similares foram reportadas por Sanchette e colaboradores [118] na deposição de filmes à base de alumínio-metais de transição (Ti, Fe, Cr) pela técnica de pulverização por *Magnetron Sputtering*, onde uma única fase amorfa estava presente para um intervalo de composição de 10-32 at. % de Fe (124 pm), 35-45 at. % de Ti (146 pm) e 18-32 at. % de Cr (136 pm). Portanto, é possível afirmar que a estrutura dos revestimentos depositados evoluiu de uma solução sólida supersaturada α -Al (cfc) para uma fase amorfa devido as distorções da rede com a incorporação do Zr, no intervalo de composição estudado de 3-9 at. % de Zr.

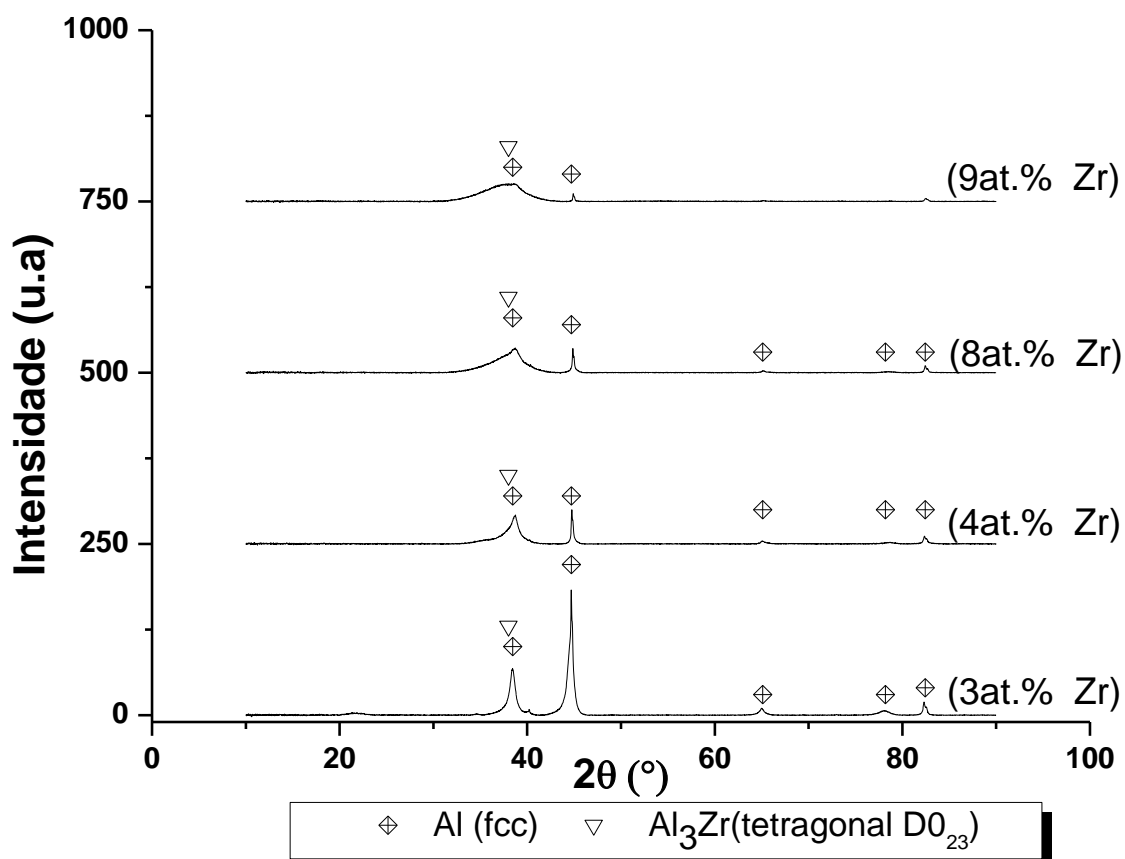


Figura 4. 15 Difratoograma dos revestimentos Al-Zr na condição como recebido.

4.2. Permeação eletroquímica

Os resultados dos testes de permeação eletroquímica de hidrogênio a temperatura ambiente nos revestimentos à base de alumínio depositados pelas técnicas de aspersão térmica (HVOF) e pulverização catódica são apresentados a seguir.

Na análise dos resultados dos testes de permeação eletroquímica, foi considerado o fato que foram conduzidos em amostras com diferentes áreas úteis expostas ao eletrólito para a reação eletroquímica de geração de hidrogênio, portanto a cinética da permeação, assim como os parâmetros de permeabilidade, difusividade e solubilidade, pode ser afetada pela atividade nestas parcelas superficiais. Além disso, outro fator a ser considerado é a presença de defeitos morfológicos na superfície dos revestimentos desenvolvidos pelas técnicas de deposição, já que influenciam a eficiência no processo de absorção de hidrogênio. Em consequência, e com o objetivo de obter uma maior confiabilidade dos resultados, para cada amostra foram testados três corpos de prova do material compósito no sentido revestimento-substrato, sendo o revestimento localizado

na face de entrada de hidrogênio, enquanto que o substrato é localizado na face de saída de hidrogênio.

4.2.1. Permeação eletroquímica de hidrogênio em revestimentos à base de Fe-Al depositados por aspersão térmica

O transiente de fluxo de permeação de hidrogênio no substrato de ferro puro (amostra sem revestir), representados pela variação do fluxo de permeação (corrente anódica de oxidação) com o tempo de polarização catódica, mostrado na Figura 4.16 exibe uma forma típica sigmoidal simples. O coeficiente de difusão aparente determinado foi $6,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Esperava-se que o valor do coeficiente de difusão no substrato de ferro puro fosse maior, tal como os valores descritos na literatura e relacionados na Tabela 4.7 indicando ordens de grandeza aproximado de $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. No entanto, o atraso do processo de transporte e difusão do hidrogênio poderia estar relacionado a fenômenos superficiais e de aprisionamento [119].

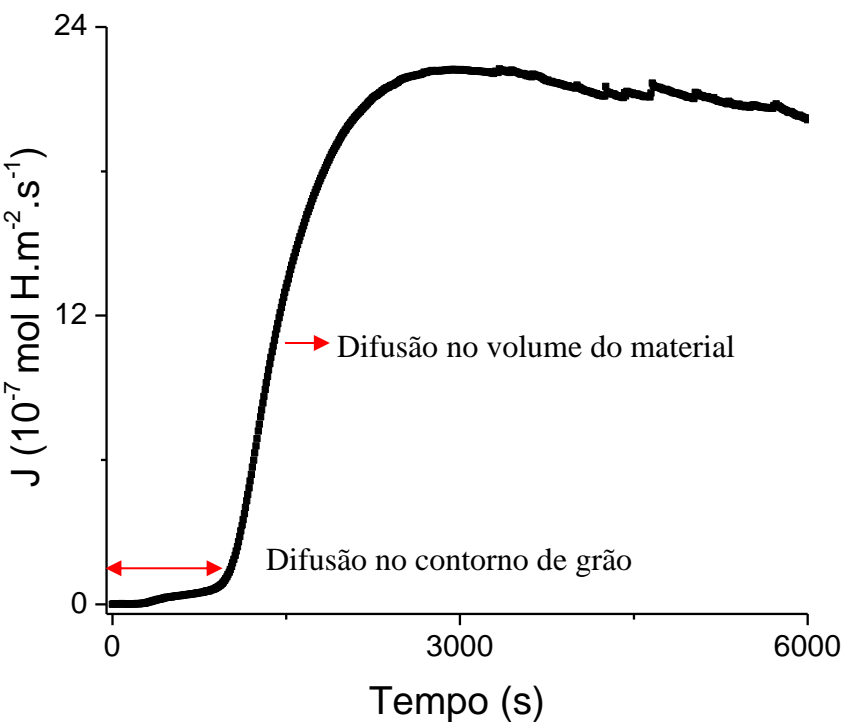


Figura 4.16 Curva de permeação de hidrogênio no ferro puro, L=0,88 mm.

Tabela 4.7 Difusividade de hidrogênio em ferro puro.

Material	D _H [m²/s]	Método	T [°C]	Autor	Ref
----------	-----------------------	--------	--------	-------	-----

Ferro puro	1×10^{-8}	<i>Time-Lag</i>	25	Kiuchi, McLellan	[120]
Ferro puro	9×10^{-9}	<i>Time-Lag</i>	25	Nagano, et al.	[121]
Aço MILD	$1,1 \times 10^{-9}$	<i>Time-Lag</i>	25	Chaudhari, Radhakrishnan	[122]
Ferro ARMCO	$1,2 \times 10^{-9}$	<i>Time-Lag</i>	25	Namboodhiri, Nanis	[123]
Ferro-α	$4,5 \times 10^{-9}$	<i>Time-Lag</i>	25	Wach, Miodownik	[124]
Ferro puro	$6,2 \times 10^{-11}$	<i>Time Breakthrough</i>	25	este trabalho	

Para estudar o efeito da densidade de corrente sobre a permeação de hidrogênio nas amostras revestidas, foram desenvolvidos testes de permeação em diferentes condições de corrente de polarização catódica. As Figuras 4.17 e 4.18 mostram o primeiro transiente de permeação nas amostras revestidas FeAl-1 e FeAl-2 sob a imposição de correntes catódicas de 1, 10 e 20 mA. Observou-se que o aumento na densidade de corrente de polarização catódica levou ao aumento do fluxo de permeação de hidrogênio no estado estacionário. Esse comportamento é explicado pela Lei de Faraday onde o aumento de corrente de carregamento gera uma maior concentração de hidrogênio que será absorvido na amostra, o que provoca o deslocamento dos transientes de permeação para tempos mais curtos. No entanto, elevadas densidades de corrente podem provocar a formação de bolhas e subsequentes trincas na superfície do material que se tornaram caminhos de curto circuito para difusão do hidrogênio [125].

Evidenciou-se um aumento no tempo necessário para a evolução do hidrogênio em todas as amostras revestidas. Por exemplo, no revestimento FeAl-1 sob corrente de 1 mA, o transiente para a difusão do hidrogênio começou após 12000 s aproximadamente, pouco mais de 3 horas, enquanto que para o teste de 10 e 20 mA foi de 19000 e 24000 s (pouco mais de 5 e 6 horas), respectivamente.

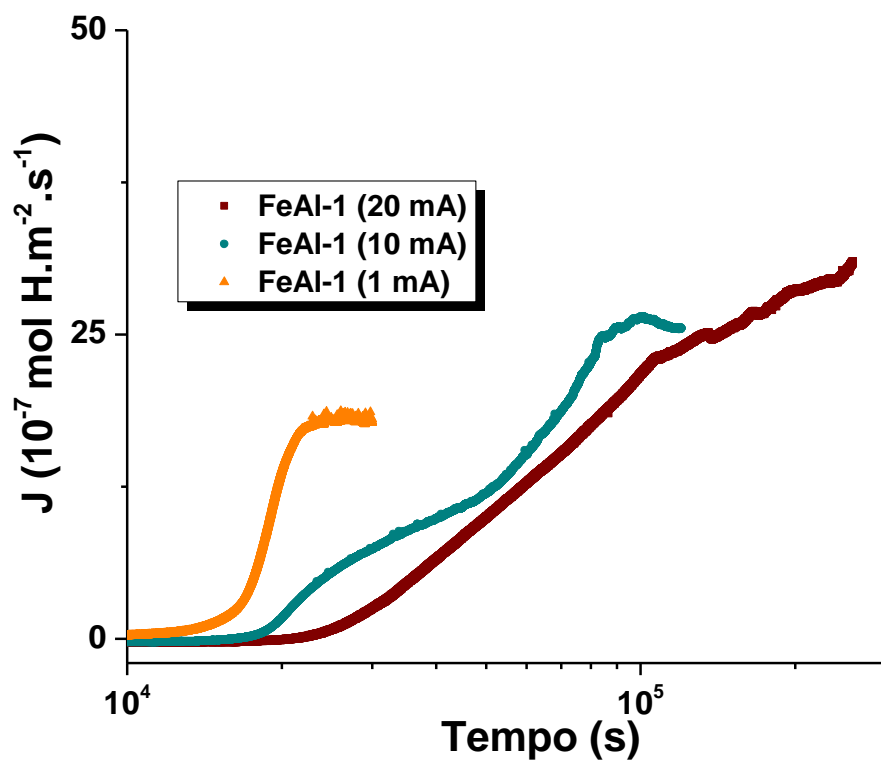


Figura 4.17 Curvas de permeação de hidrogênio no revestimento FeAl-1.

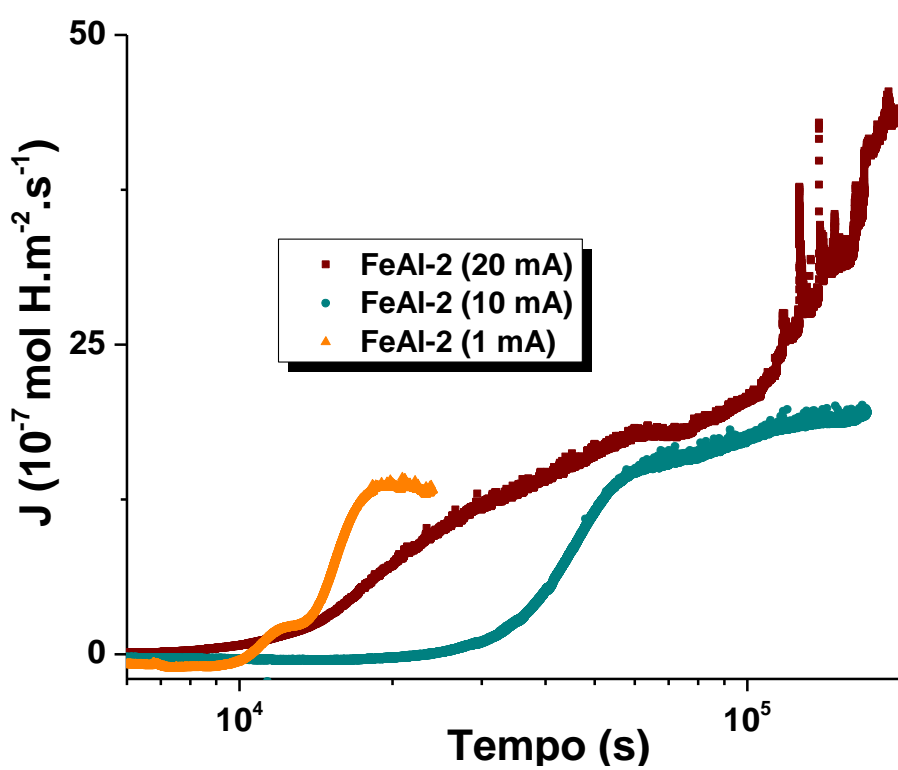


Figura 4.18 Curvas de permeação de hidrogênio no revestimento FeAl-2.

Observa-se que a difusão é mais retardada para aplicação de correntes maiores. Isso sugere que haja uma maior formação de bolhas de hidrogênio na superfície com menor corrente o que impede a entrada do hidrogênio [125].

Os resultados obtidos na imposição da corrente de polarização catódica de 1 mA foram escolhidos para o estudo da permeabilidade de hidrogênio nos sistemas compósitos. Sob a imposição desta corrente catódica (1 mA) atingiu-se um estado estacionário bem definido, sem a formação de bolhas e trincas superficiais.

A Figura 4.19 apresenta os transientes de permeação do substrato de ferro puro e o sistema compósito (revestimento/substrato) para as amostras **FeAl-1** e **FeAL-2** sob a imposição da corrente de polarização catódica igual a 1mA e normalizado em $\tau = t / L^2$. Observou-se o atraso considerável no tempo para a difusão de hidrogênio nas amostras revestidas. O revestimento de aluminetos de ferro FeAl-2 apresentou um maior tempo de atraso para a permeação de hidrogênio do que o revestimento FeAl-1 devido possivelmente a presença de uma maior quantidade de aprisionadores, além das boas características de superfície, tais como baixo nível de microporosidades e microfissuras, que levou ao retardo no tempo de permeação.

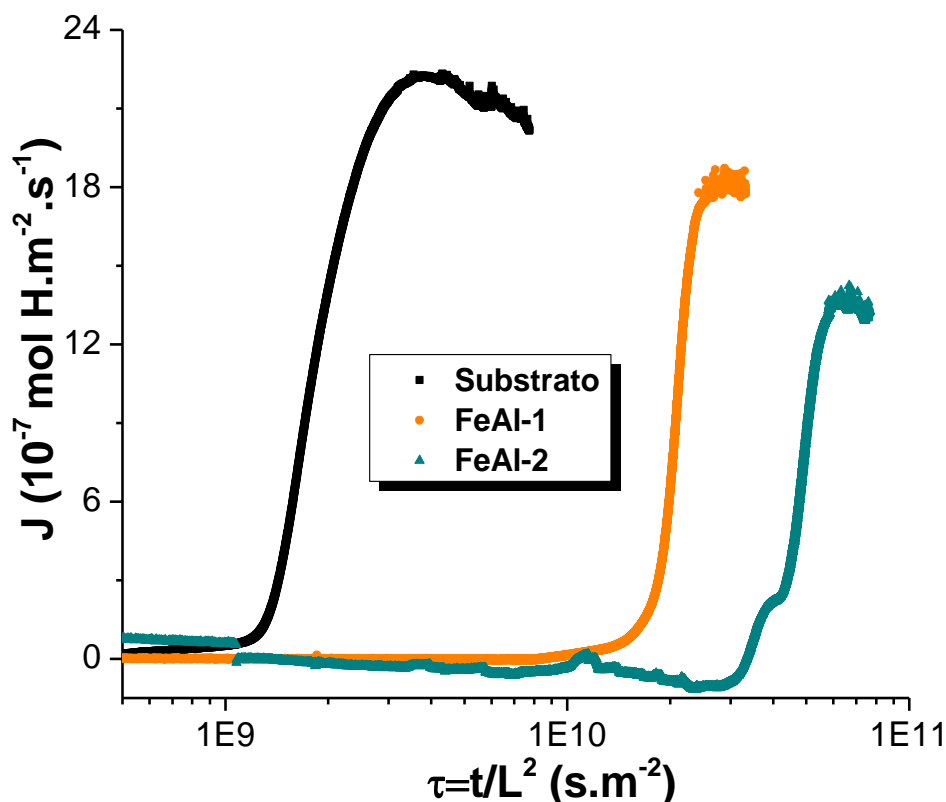


Figura 4. 19 Curvas de permeação de hidrogênio: substrato, sistema revestimento **FeAl-1**/substrato e revestimento FeAl-2/substrato a 1 mA.

A normalização apresentada na Figura 4.19 foi realizada com o objetivo de analisar (visualizar) o efeito da presença das camadas do revestimento no tempo de atraso na permeação de hidrogênio sem a influência da espessura total da amostra.

Foi observada uma redução da permeabilidade ao hidrogênio em função das camadas de alumineto de ferro depositadas. A Tabela 4.8 mostra os valores dos parâmetros da difusão de hidrogênio dos sistemas ferro puro e ferro puro revestido com aluminetos de ferro via HVOF. A difusividade de hidrogênio diminui uma ordem de grandeza. Evidenciou-se uma redução de até 24 vezes na difusividade aparente de hidrogênio no sistema compósito na condição FeAl-2. Este comportamento pode ser atribuído ao efeito benéfico da presença dos defeitos superficiais característicos dos revestimentos aspergidos termicamente (como cavidades superficiais ou poros, discordâncias geradas pelas tensões residuais na solidificação das panquecas, interfaces entre revestimento e substrato e por último a formação de compostos tais como óxidos) uma vez que podem favorecer o aprisionamento de hidrogênio e dificultam seu transporte tal que não atinjam o substrato, protegendo desta forma o material contra a fragilização pelo hidrogênio.

Tabela 4.8 Parâmetros da difusão de hidrogênio no ferro puro e ferro puro revestido via HVOF.

Amostra	L [10 ⁻³ m]	J _∞ [mol H/m ² .s]	P _{∞cs} [mol H.m/m ² .s]	D _{eff} [m ² /s]	S _c [molH/m ³]	D _c [m ² /s]	P _{∞c} [mol H.m/m ² .s]
Substrato	0,88	2,23E-6	P _{∞s} = 1,96E-9	D _s = 6,20E-11	S _s = 32	----	----
FeAl-1 (20 mA)	1,08	3,10E-6	3,35E-9	4,11E-12	814	3,44E-13	4,314E-10
FeAl-1 (10 mA)	1,10	2,65E-6	2,92E-9	5,65E-12	515	4,75E-13	3,770E-10
FeAl-1 (1 mA)	0,95	1,88E-6	1,78E-9	4,29E-12	415	4,09E-13	2,612E-10
FeAl-2 (20 mA)	0,60	4,54E-6	2,81E-9	2,85E-12	987	3,66E-13	5,564E-10
FeAl-2 (10 mA)	0,62	1,99E-6	1,19E-9	9,22E-13	1292	1,19E-13	2,371E-10
FeAl-2 (1 mA)	0,56	1,42E-6	7,93E-10	2,62E-12	303	3,71E-13	1,730E-10

D_{eff} = Coeficiente de difusão efetiva de hidrogênio no estado estacionário para o material compósito revestimento FeAl/substrato,

D_C = Coeficiente de difusão aparente da camada do revestimento FeAl,

D_S = Coeficiente de difusão aparente do substrato de ferro puro,

P_{∞S} = Permeabilidade do hidrogênio no estado estacionário do substrato de ferro puro,

P_{∞CS} = Permeabilidade de hidrogênio no estado estacionário da interface da camada do revestimento FeAl/substrato metálico,

S_C = Solubilidade aparente de hidrogênio da camada do revestimento FeAl,

P_{∞C} = Permeabilidade de hidrogênio no estado estacionário da camada do revestimento FeAl.

Os revestimentos à base de alumínio aspergidos termicamente foram desenvolvidos para aplicações de alta temperatura e resistência à corrosão, assim como a fragilização pelo hidrogênio. Os resultados da difusividade de hidrogênio nos revestimentos de alumineto de ferro aspergidos termicamente são comparáveis com os apresentados na literatura e descritos na Tabela 4.9. Na Tabela 4.9 observou-se a tendência de diminuição da difusividade do hidrogênio com o aumento do teor de alumínio no alumineto de ferro. Segundo Kupka [126] este comportamento se apresenta pelo aumento no grau de ordenamento atômico de longo alcance no intermetálico FeAl com o aumento do teor de alumínio, onde os átomos de alumínio aprisionaram uma maior quantidade de hidrogênio, retardando seu transporte. Dados sobre a difusividade do hidrogênio nas amostras revestidas por aluminetos de ferro são escassos, portanto os valores descritos na Tabela 4.9 são comparáveis com os dados obtidos neste estudo.

As reduções da difusão de hidrogênio no revestimento desenvolvidos neste estudo foram superiores a encontrada por Moshref-Javadi [91] e inferior da obtida por Vargas et al. [93].

Vargas et al. [93], obtiveram uma redução máxima da difusividade de hidrogênio de aproximadamente 329 vezes menor ($D = 4,65 \times 10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) do que no aço ao carbono AISI 1010 ($D = 1,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). Esse comportamento foi atribuído à camada aspergida com alto teor da fase γ' que é rica em níquel e possui uma estrutura compacta cfc. Enquanto isso, a redução da difusão de hidrogênio alcançada por Moshref-Javadi et al. [91] foi apenas 2 a 3 vezes menor do que no aço inoxidável 316L não revestido. O baixo fator de redução da difusão foi atribuído à microestrutura de revestimento caracterizada por fases ferríticas desenvolvidas em todo o revestimento, bem como a defeitos como poros, trincas ou delaminações que atuam como vias de curto circuito para a difusão de hidrogênio.

A solubilidade do hidrogênio no substrato foi igual a 32 mol de $\text{H}.\text{m}^{-3}$. A solubilidade aparente do hidrogênio aumentou consideravelmente com a presença do revestimento de alumineto de ferro, passando de 303 para 415 mol de $\text{H}.\text{m}^{-3}$. Isso confirma que o processo de aspersão térmica gerou defeitos que atuam como sítios trativos para o hidrogênio, aumentando consequentemente sua solubilidade aparente.

Da análise dos resultados descritos acima, pode-se afirmar que os intermetálicos Fe/Al obtidos através de aspersão térmica sobre substratos de ferro puro, formaram uma barreira protetora para a difusão do hidrogênio. No entanto, o desempenho destes revestimentos é dependente da sua composição química, microestrutura, defeitos estruturais e integridade sob condições do ambiente de exposição.

Tabela 4.9 Difusividade dos aluminetos de ferro.

Material	D_{app} [m ² /s]	Método	T [°C]	Author
Fe-35Al	4×10^{-16}	Recuperação da ductilidade por recozimento		Kasul e Heldt [127]
Fe-40Al (B2)	$4,4 \times 10^{-13}$	TPD	25	Yang e Hanada [128]
Fe-28Al-5Cr	$1,6 \times 10^{-9}$	Time-Lag		Chiu e Quiao, [129]
Fe-18Al	$1,6 \times 10^{-11}$	Relação Hv-tempo vs C/C ₀ -tempo		Hosada et al. [130]
Fe-25Al	$1,6 \times 10^{-12}$			
Fe-35,8Al	$2,38 \times 10^{-15}$	Espectrometria de massa por dessorção a laser (C _H -profundidade)		Banerjee e Balasubramaniam [131]
Fe₃Al	$1,45 \times 10^{-13}$	Perfil de microdureza após H catódica		Banerjee e Balasubramaniam [27]
Fe₃Al	1×10^{-10}	Time-Lag	25	Cheng e Wan [132]
Fe-10Al	$6,95 \times 10^{-10}$	Time-Lag		Luu e Wu [133]
Fe-18Al	$3,46 \times 10^{-10}$			
Fe-18Al-5Cr	$7,84 \times 10^{-10}$			
Fe₃Al (35 μm)	$1,93 \times 10^{-14}$			
Fe₃Al (50 μm)	$1,05 \times 10^{-13}$	Gasoso (240-320°C), Tb	25	Cheng, Wu [134]
Fe₃Al (180 μm)	$1,60 \times 10^{-15}$			
	$4,54 \times 10^{-15}$			
	$4,09 \times 10^{-14}$			
Fe-37Al	$5,57 \times 10^{-10}$	Time-Lag		Stepien e Kupka [29]
Fe-40Al	$5,07 \times 10^{-10}$			
Fe-43Al	$4,46 \times 10^{-10}$			
Fe-46Al	$3,62 \times 10^{-10}$			
Fe-50Al	$2,25 \times 10^{-10}$			
FeAl-1	$4,29 \times 10^{-12}$	Permeação eletroquímica, Tb, sob imposição de corrente catódica de 1 mA		Neste estudo
FeAl-2	$2,62 \times 10^{-12}$			

4.2.2. Permeação eletroquímica de hidrogênio em revestimentos à base de Al-Zr depositados por pulverização catódica

De acordo com os resultados obtidos na permeação eletroquímica de hidrogênio nos revestimentos de aluminetos de ferro via HVOF, optou-se por estudar o comportamento para a permeação eletroquímica de hidrogênio no sistema compósito à base de Al-Zr sob a imposição de uma corrente de polarização catódica de 1 mA.

A Figura 4.20 corresponde ao transiente de permeação de hidrogênio no substrato de aço 1020 que exhibe uma forma sigmoideal simples. Observou-se que o fluxo de permeação de hidrogênio levou alguns minutos para atingir o estado estacionário, aproximadamente 24 min, portanto determinou-se um coeficiente de difusão aparente de hidrogênio de $6,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. O tempo para o início da permeação de hidrogênio pode ser atribuído à atividade de hidrogênio na superfície do substrato apresentada pela baixa corrente de polarização imposta no teste, 1 mA.

O transiente de permeação de hidrogênio no sistema revestimento Al-Zr (8 %at.Zr) - substrato é apresentado na Figura 4.21. Observa-se que a curva não exhibe um comportamento fickiano descrito pelo atraso considerável no tempo necessário para a evolução e difusão do hidrogênio. Esse comportamento é devido ao fato de que a permeação do hidrogênio ocorre em um material compósito (revestimento - substrato), mas existem ainda a presença de aprisionadores no sistema, sejam no revestimento (poros e inclusões de óxidos) ou na interface revestimento/substrato, que precisam ser preenchidos antes que o hidrogênio difunda-se através da amostra.

Pesquisadores como Darken e Smith [135], McNabb e Foster [136], Oriani [137], Pressouyre [138, 139, 140, 141, 142] e Johnson [143, 144] tem demonstrado sob a presença de imperfeições ou defeitos apresentados na rede cristalina, chamados aprisionadores, que estes influenciam a solubilidade e difusividade do hidrogênio nos metais.

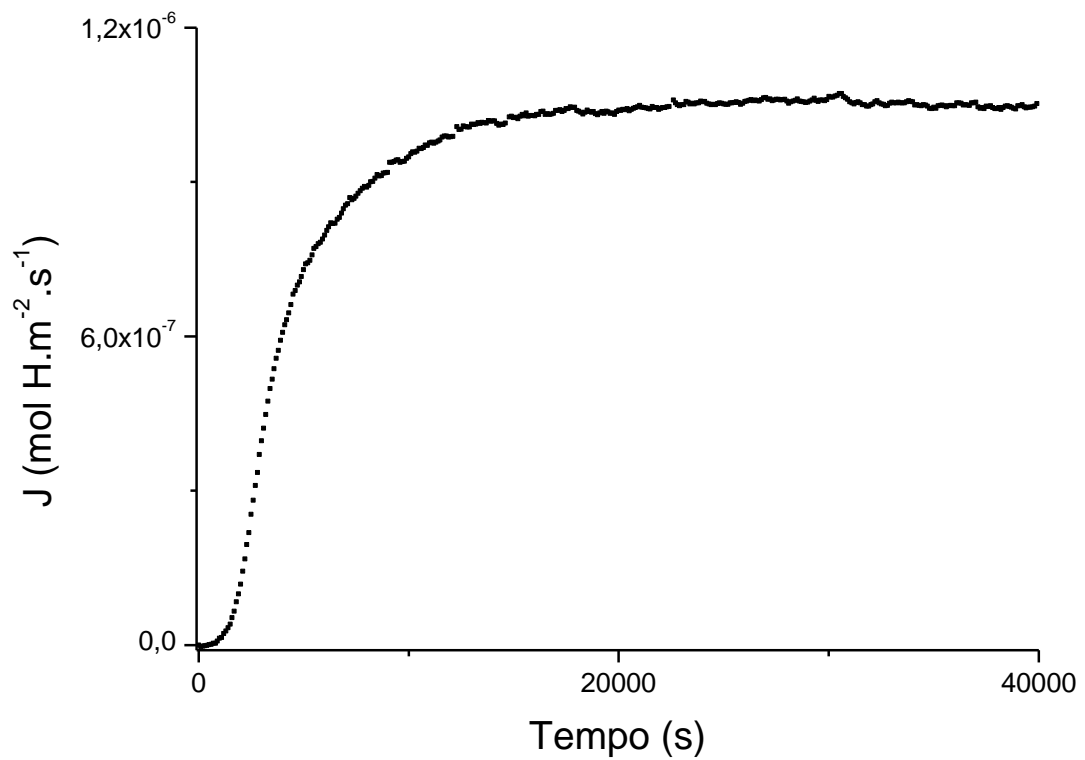


Figura 4.20 Curvas de permeação de hidrogênio no substrato de aço 1020.

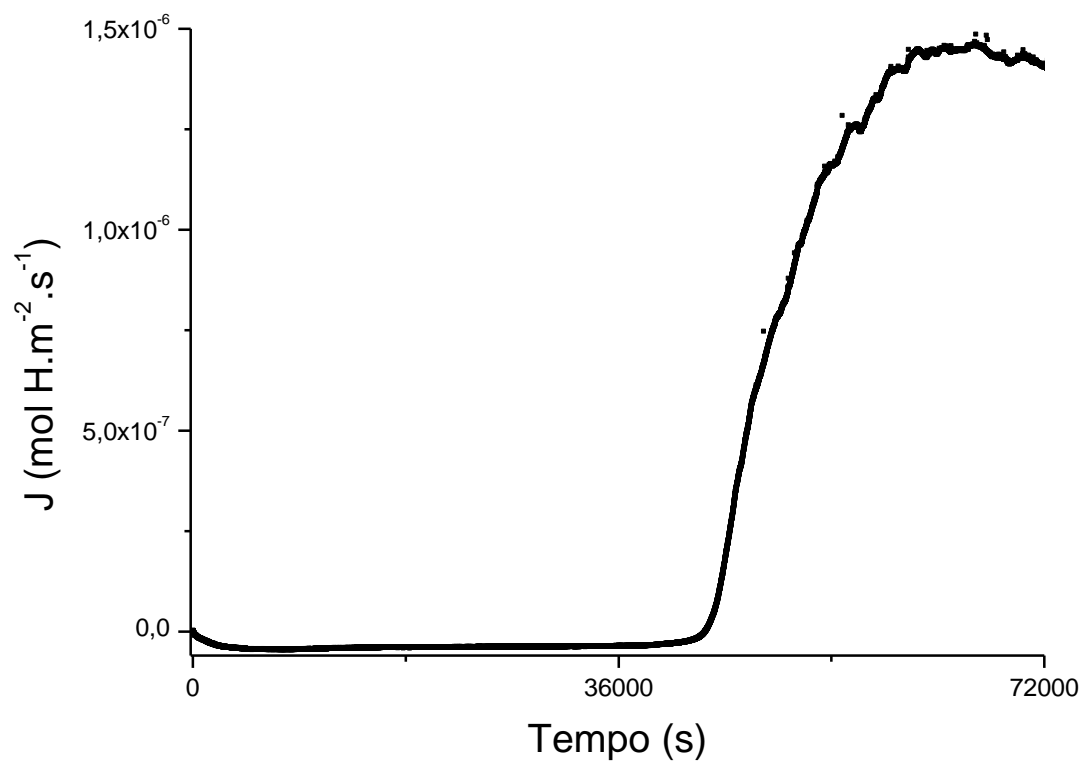


Figura 4.21 Curvas de permeação de hidrogênio no sistema revestimento Al-Zr (8 %at. Zr) - substrato de aço 1020.

A Figura 4.22 apresenta o fluxo de permeação de hidrogênio das amostras de aço 1020 não revestida e com revestimento à base de Al-Zr. Na amostra revestida, à medida que o teor de Zr em Al aumenta, há um aumento considerável do tempo de permeação de hidrogênio no material compósito, causando uma diminuição da sua difusividade. Este tempo aumenta de 7 a 21 horas, devido à mistura de Al-Zr que forma a fase tetragonal de Al_3Zr (estrutura DO23 com parâmetros de rede $a = 0,4005 \text{ nm}$, $c = 1,7285 \text{ nm}$) e sua amorfização com o aumento do teor de Zr.

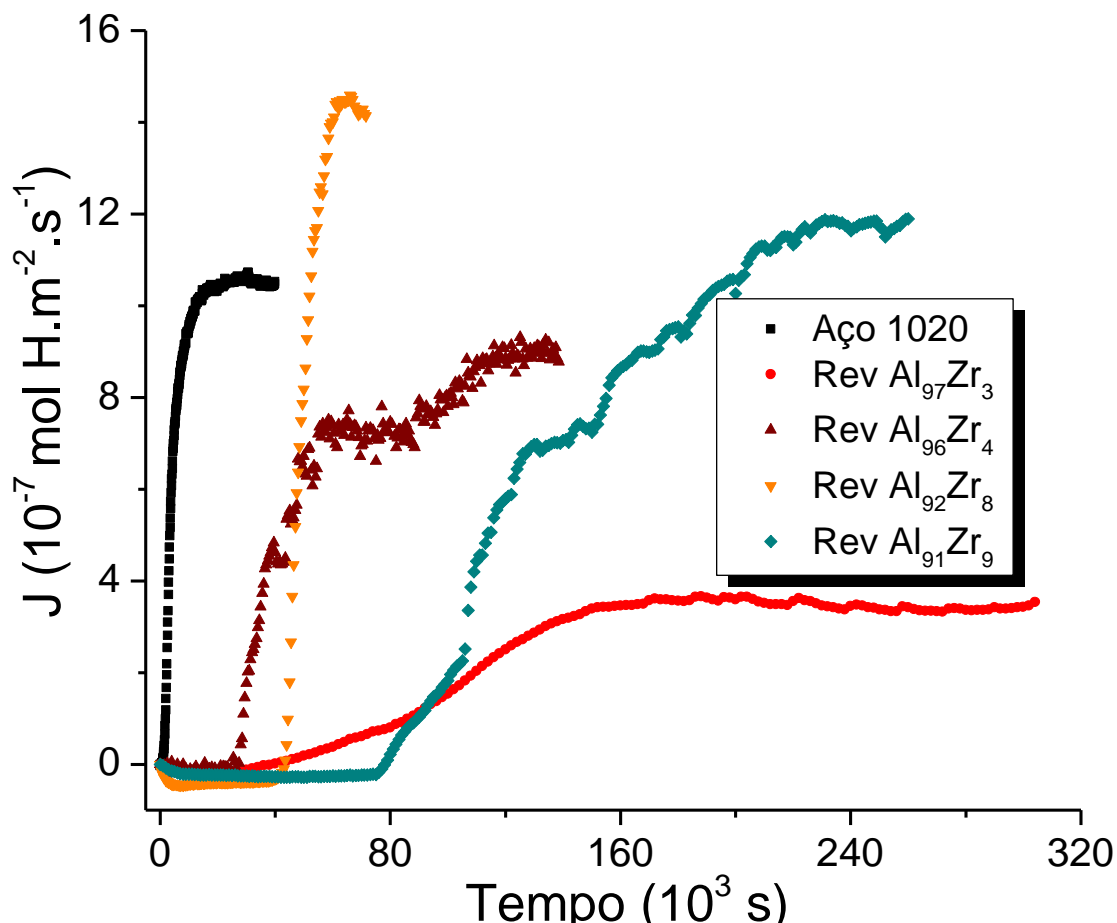


Figura 4. 22 Curvas de permeação de hidrogênio: substrato aço 1020 e sistema revestimento a base de Al-Zr -substrato a 3, 4, 8 e 9 %at. de Zr.

A permeabilidade ao hidrogênio em função dos revestimentos de Al-Zr não exibiu um comportamento claro devido à concorrência entre dois fatores: o aumento do teor de Zr e a amorfização. Embora algumas ligas amorfas a base de Zr exibam alta solubilidade, a difusão na fase amorfa torna-se mais lenta devido à distribuição de locais com diferentes níveis de energia potencial para ocupação de hidrogênio. Inicialmente, o hidrogênio ocupa os sítios de baixa energia (aprisionadores fracos) e após a saturação, os

aprisionadores fortes são preenchidos, seguido de um aumento da resistividade [50]. Strom-Olsen et al. [145] determinaram que a difusão de hidrogênio numa liga amorfa $Zr_{40}Ni_{60}$ é da ordem de $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à temperatura ambiente, que é menor do que os resultados obtidos no presente estudo.

Os parâmetros de permeação de hidrogênio para o aço AISI 1020 não revestido e revestido com Al-Zr estão resumidos na Tabela 4.10. Observa-se que todos os revestimentos apresentam um grande impacto nos parâmetros de permeação, diminuindo a difusão de hidrogênio e aumentando sua solubilidade. A difusividade do hidrogênio diminui, pelo menos, uma ordem de grandeza nos espécimes revestidos com Al-Zr e seu valor tende a diminuir à medida que o teor de Zr aumenta. O revestimento de Al-Zr com 9 %at.Zr mostra uma alta resistência à entrada de hidrogênio, pois possui o menor coeficiente de difusão de hidrogênio. $1,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, confirmando que as ligas Al-Zr depositadas por pulverização catódica por *magnetron* exibem uma maior eficácia como barreira para a difusão de hidrogênio.

Os resultados da difusividade de hidrogênio dos revestimentos baseados em Al-Zr mostraram uma boa resposta, bem como outros revestimentos barreira relatados na literatura que se apresentam na Tabela 4.10. A redução da difusão de hidrogênio através do revestimento de Al-Zr por pulverização catódica foi semelhante à obtida por Brass et al. [95] na camada implantada por íons de nitrogênio e melhor do que a encontrada por Moshref-Javadi et al. [91] no revestimento por pulverização térmica. Mesmo os processos de revestimento sendo diferentes, o objetivo de aumentar a resistência à entrada de hidrogênio foi alcançado e os resultados são comparáveis.

Brass et al. [95], ao avaliar o implante de N em substratos ferrosos, obtiveram uma absorção do hidrogênio cerca de 55 vezes menor do que no aço não implantado. Esse comportamento foi atribuído à camada implantada de Fe_2N que diminuiu a solubilidade do hidrogênio devido ao aprisionamento do hidrogênio nos defeitos e precipitados gerados pela implantação de nitrogênio. Enquanto isso, a redução da difusão de hidrogênio alcançada por Moshref-Javadi et al. [91] foi apenas 2 a 3 vezes menor do que no aço inoxidável 316L não revestido. O baixo fator de redução da difusão foi atribuído à microestrutura de revestimento caracterizada por fases ferríticas desenvolvidas em todo o revestimento, bem como a defeitos como poros, trincas ou delaminações que atuam como vias de curto circuito para a difusão de hidrogênio.

Tabela 4.10 Parâmetros da difusão de hidrogênio no aço 1020 sem revestir e revestido à base de Al-Zr.

Amostra	L_c [10⁻⁵ m]	J_∞ [mol H/m².s]	$P_{\infty cs}$ [mol H.m/m².s]	D_{eff} [m²/s]	S_c [molH/m³]	D_c [m²/s]	$P_{\infty c}$ [mol H.m/m².s]
Aço 1020	----	1,08E-6	$P_s = 1,96E-9$	$D_s = 6,20E-11$	$S_s = 32$	----	----
Al-Zr (3 at.% Zr)	1,26	3,69E-7	4,24E-10	7,3E-12	58	9,0E-14	5,26E-11
Al-Zr (4 at.% Zr)	1,37	9,34E-6	8,69E-10	2,5E-12	347	3,8E-14	1,33E-11
Al-Zr (8 at.% Zr)	1,32	1,53E-6	1,73E-9	2,3E-12	760	2,8E-14	2,10E-11
Al-Zr (9 at.% Zr)	1,56	1,19E-6	1,39E-9	1,5E-12	904	2,1E-14	1,91E-11

D_{eff} = Coeficiente de difusão efetiva de hidrogênio no estado estacionário para o material compósito revestimento Al-Zr/substrato,

D_c = Coeficiente de difusão aparente da camada do revestimento Al-Zr,

D_s = Coeficiente de difusão aparente do substrato de aço 1020.

$P_{\infty s}$ = Permeabilidade do hidrogênio no estado estacionário no substrato de aço 1020,

$P_{\infty cs}$ = Permeabilidade de hidrogênio no estado estacionário da interface da camada do revestimento Al-Zr/substrato metálico,

S_c = Solubilidade aparente de hidrogênio da camada do revestimento Al-Zr,

$P_{\infty c}$ = Permeabilidade de hidrogênio no estado estacionário da camada do revestimento Al-Zr.

A solubilidade do hidrogênio no substrato foi igual a 26 mol de H.m⁻³. Esse valor é atribuído à característica microestrutural da amostra ferrítico-perlítica do aço AISI 1020. A solubilidade aparente do hidrogênio aumentou acentuadamente com o aumento do teor de Zr, passando de 58 a 904 mol de H.m⁻³ nas amostras revestidas. Isto confirma que a amorfização do revestimento com o maior teor de zircônio causou defeitos criados pelo processo de pulverização catódica, o que contribuiu para o aumento de sítios aprisionadores de hidrogênio e consequentemente, o aumento da solubilidade aparente em hidrogênio.

Assumindo que a amostra tinha aproximadamente a mesma espessura, pode-se concluir que a permeabilidade do hidrogênio varia pouco em relação ao material não revestido. Entretanto esta variação não é linear pois a difusividade diminui e a solubilidade aumenta à medida que o teor de Zr aumenta. As mudanças simultâneas na difusividade e na solubilidade levam a esse comportamento da permeabilidade, que pode ser atribuído às frações de fases amorfas e cristalinas presentes no revestimento. Em outras palavras, a presença de defeitos de rede nos revestimentos de Al-Zr promove o efeito combinado de aumentar sinergicamente o aprisionamento de hidrogênio e os locais de dissolução.

A Figura 4.23 resume o efeito da adição de Zr nas ligas de alumínio em função da difusividade e da solubilidade aparente do hidrogênio. Pode-se observar que o revestimento Al-Zr reduz a absorção de hidrogênio, atuando como efeito barreira para a entrada e transporte de hidrogênio através da camada compósito. A difusividade aparente de hidrogênio é inversamente proporcional ao teor de Zr na gama de composições estudada (3 a 9 %at.Zr) e pode ser bem representada por uma função exponencial decrescente cujo valor D_{app} se aproxima ao valor máximo de redução da D_{app} com amorfização total da liga. Por outro lado, observa-se que a solubilidade aparente de hidrogênio aumenta fortemente com o teor de Zr e consequentemente com o grau de amorfização. Este comportamento se apresentou apesar do fato da estrutura amorfa possuir pouca difusibilidade e é caracterizada pela absorção de uma grande quantidade de hidrogênio [146].

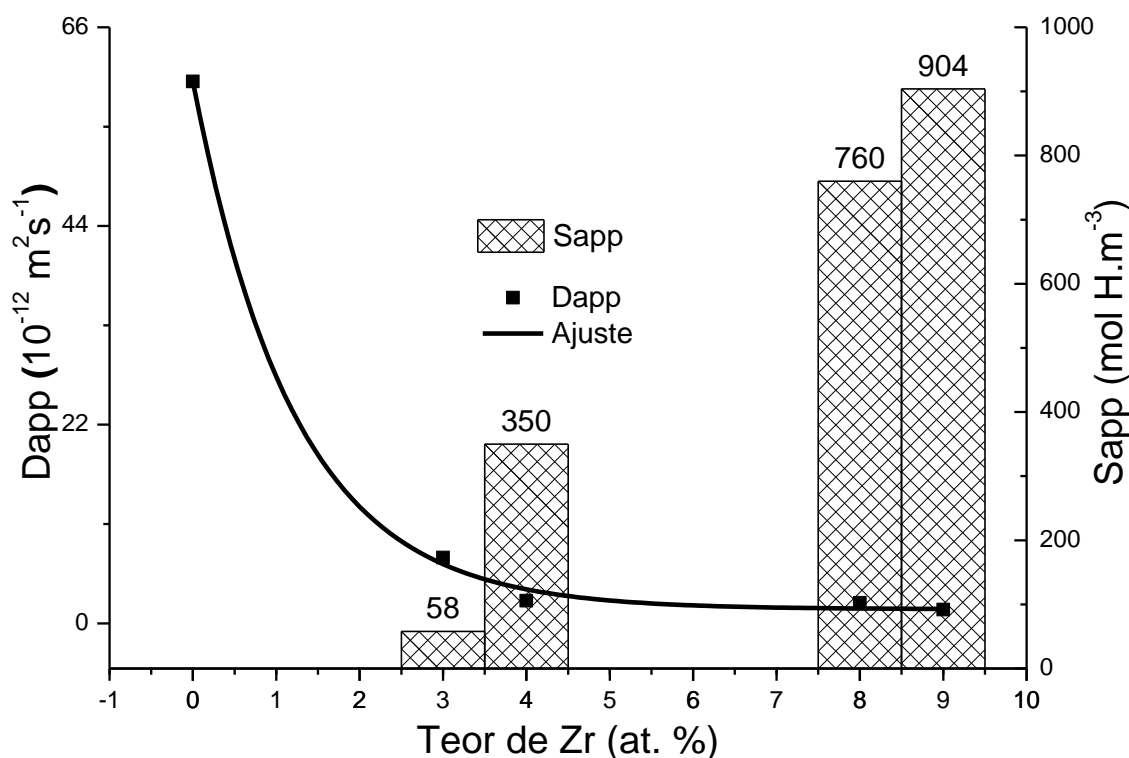


Figura 4. 23 Difusividade e solubilidade aparente do hidrogênio como uma função do %at. Zr.

A análise dos resultados indica que o teor de zircônio influencia a evolução das frações de fases cristalinas e amorfas nos revestimentos e o seu comportamento para a permeação ao hidrogênio. Verificou-se que o revestimento de Al-Zr reduziu a permeação de hidrogênio, atuando como barreira protetora à entrada e transporte de hidrogênio.

4.3. Caracterização dos revestimentos e substratos após ensaio de permeação eletroquímica de hidrogênio

4.3.1. Revestimentos à base de Fe-Al depositados no substrato de ferro puro por HVOF

As Figuras 4.24 e 4.25 mostram o aspecto superficial dos revestimentos Fe-Al depositados por aspersão térmica HVOF ao final do ensaio de permeação eletroquímica de hidrogênio com diferentes correntes catódicas. Nas imagens observaram-se alterações superficiais significativas nos revestimentos ensaiados sob imposição de maiores correntes de carregamento, tais como 20 e 10 mA. Estas amostras apresentaram degradação uniforme e localizada nas zonas adjacentes à demarcação pelo o-ring da

célula de permeação e na área central da área da amostra exposta para permeação, que resultam da elevada degradação associada com a evolução de hidrogênio e quantidade de hidrogênio dissolvido que foi absorvido pelo material durante o carregamento catódico. Foi observada a presença de degradação localizada nos como poros, microtrincas e outros defeitos microestruturais que foram caracterizados nas amostras antes do ensaio de permeação eletroquímica.

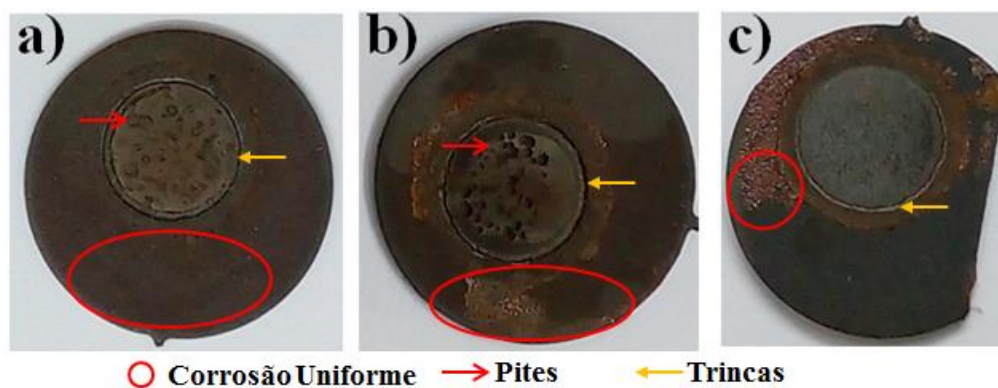


Figura 4. 24 Aspecto superficial dos revestimentos FeAl-1 após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de a) 20 mA, b) 10 mA e c) 1 mA.

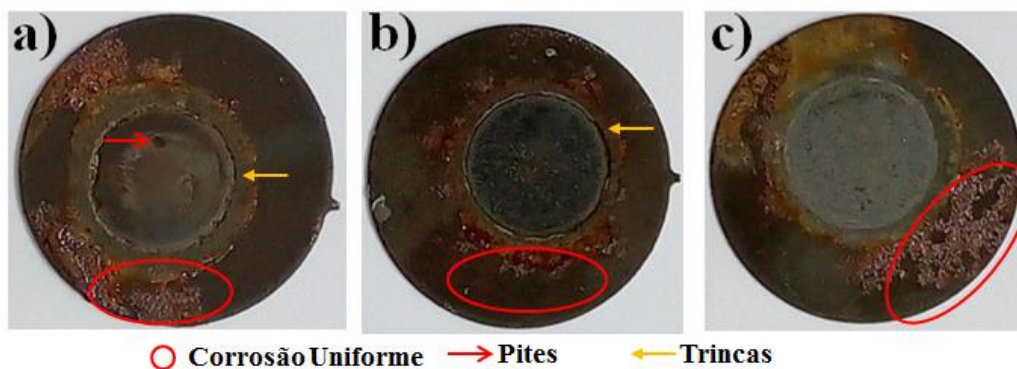


Figura 4. 25 Aspecto superficial dos revestimentos Fe-Al-2 após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de a) 20 mA, b) 10 mA e c) 1 mA.

Algumas trincas foram visíveis na interface da área exposta à permeação e sua área adjacente que poderiam ter sido ocasionadas pelo mecanismo de corrosão em frestas. A

área que sofreu degradação uniforme pode ser observada nas regiões com cores amarela, marrom e vermelha, dispersas em toda a superfície evidenciando a perda de teor de alumínio, possivelmente na forma de óxido ou alumineto, deixando o substrato de ferro exposto nestas áreas e a consequente formação de produtos de corrosão.

Ao contrário, a superfície dos revestimentos ensaiados com corrente catódica de 1 mA revelaram uma menor degradação na área da superfície do que aquelas de elevada densidade de corrente catódica. Verificou-se que estas superfícies apresentaram uma menor presença de pites, exibindo uma tonalidade cinzenta que poderia ser resultado da presença de maior teor de alumínio nesta região, o que resultaria numa maior resistência à corrosão. Huape-Padilla [147] explica que este comportamento é ocasionado pelo efeito galvânico entre as regiões ricas e empobrecidas de alumínio na composição do alumineto de ferro (FeAl) que modifica seu mecanismo de dissolução, gerando as microregiões ativas e passivas localizadas que resulta na formação de pites.

A análise de composição química semi-quantitativa das superfícies dos revestimentos corroídos pelas reações eletroquímicas foi realizada visando identificar os elementos de liga presentes nos produtos de corrosão. Nas Figuras 4.26 a 4.28 mostram as micrografias das superfícies desgastadas dos revestimentos No 1 para as condições de corrente de carregamento catódico de 20, 10 e 1 mA. Enquanto que as Figuras 4.29 a 4.31 correspondem às superfícies dos revestimentos No 2 após permeação eletrolítica. É possível observar a severidade do dano ao revestimento, pela existência do trincamento e degradação superficial, produzidos pelas reações eletroquímicas envolvidas na hidrogenação dos revestimentos a elevadas correntes catódicas. Outra das causas da degradação da superfície dos revestimentos pode estar relacionada com os prolongados tempos de carregamento eletrolítico, que garantiram que o hidrogênio ingressasse ao sistema compósito revestimento-substrato, provocando ao mesmo tempo o incremento da quantidade e o crescimento dos pites e trincas que aumentaram linearmente com o aumento do tempo de hidrogenação [148].

Os resultados da análise semi-quantitativa reportados nas Tabelas 4.11 a 4.16 mostram que os produtos de corrosão identificados na varredura por EDS desde o centro até a superfície exposta para permeação, mostram-se ricos em ferro e pobres em alumínio. Este comportamento foi observado apesar do fato que o teor de alumínio presente no revestimento FeAl quando exposto à corrosão em meio aquoso ajuda a reduzir a

dissolução ativa do alumineto de ferro pela formação de um filme de Al_2O_3 , fato que indica sua maior tendência à passivação [149]. Por outro lado, há relatos do efeito deletério da presença de alumínio sobre o comportamento para a corrosão do alumineto de ferro. Frangini et al. [150] determinou, pela técnica de resistência à polarização, que a taxa de corrosão do FeAl permanece igual ao ferro puro durante o estágio inicial de corrosão em meio de ácido sulfúrico mas, com o aumento do tempo de exposição, a taxa de corrosão do alumineto de ferro aumenta e se torna maior que a do ferro.

Autores como Kim e Buchanam [151] atribuíram que a corrosão por pites nos aluminetos de ferro se apresenta pela formação de uma camada passiva de sulfato de ferro que retarda a oxidação de Fe^{+3} e promove a redução das espécies de Fe^{+2} , fato que finalmente promove a iniciação do pite e incrementa a cinética da corrosão.

Os resultados EDS indicam que a composição da superfície consiste principalmente de uma fase rica em ferro, tais como Fe_3Al , FeAl e óxidos de ferro, além de hidróxido de ferro e FeS.

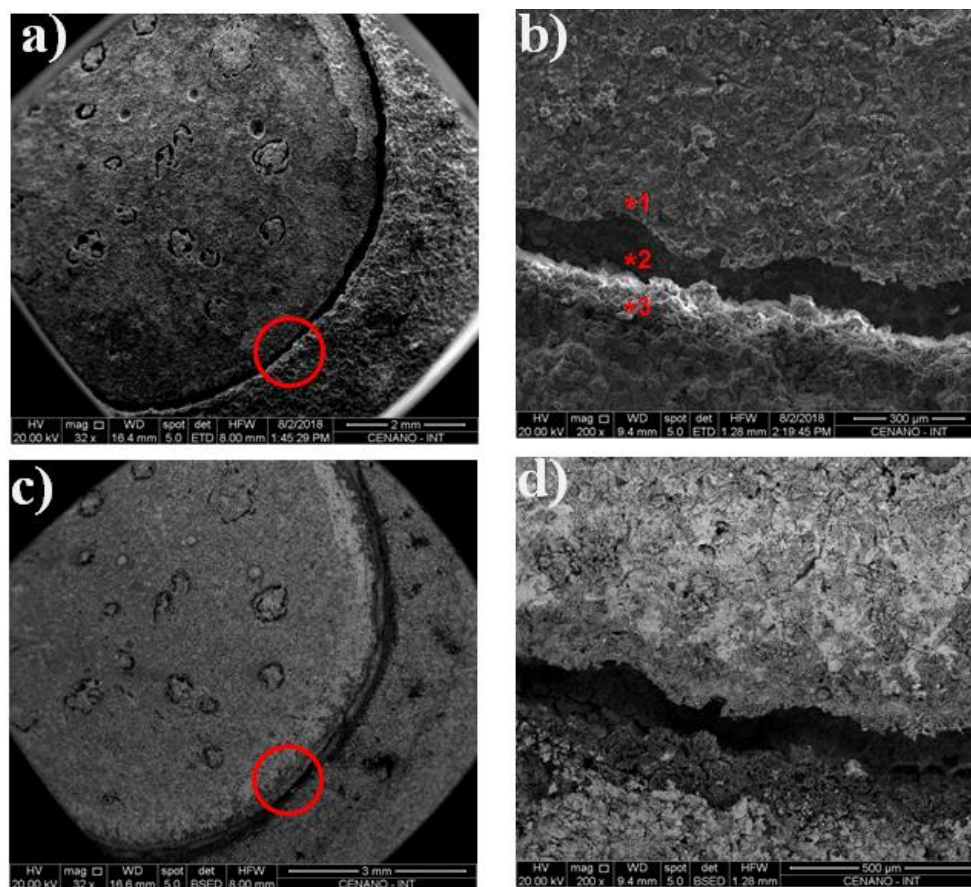


Figura 4.26. Micrografia da superfície do revestimento FeAl-1 após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 20 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, indicando os pontos analisados por EDS, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 8x, d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x.

Tabela 4.11. Resultados da análise por EDS pontual do revestimento FeAl-1, correspondentes à Figura 4.26 (c).

Ponto	% Peso					% Atômica				
	O	Al	Fe	Cr	S	O	Al	Fe	Cr	S
1	1,87	9,64	85,99	0,83	1,78	5,60	17,14	73,83	0,77	2,67
2	1,70	15,72	75,70	4,55	2,33	4,93	26,43	61,48	3,97	3,29
3	7,19	38,24	31,20	5,89	17,47	14,58	45,96	18,12	3,69	17,97

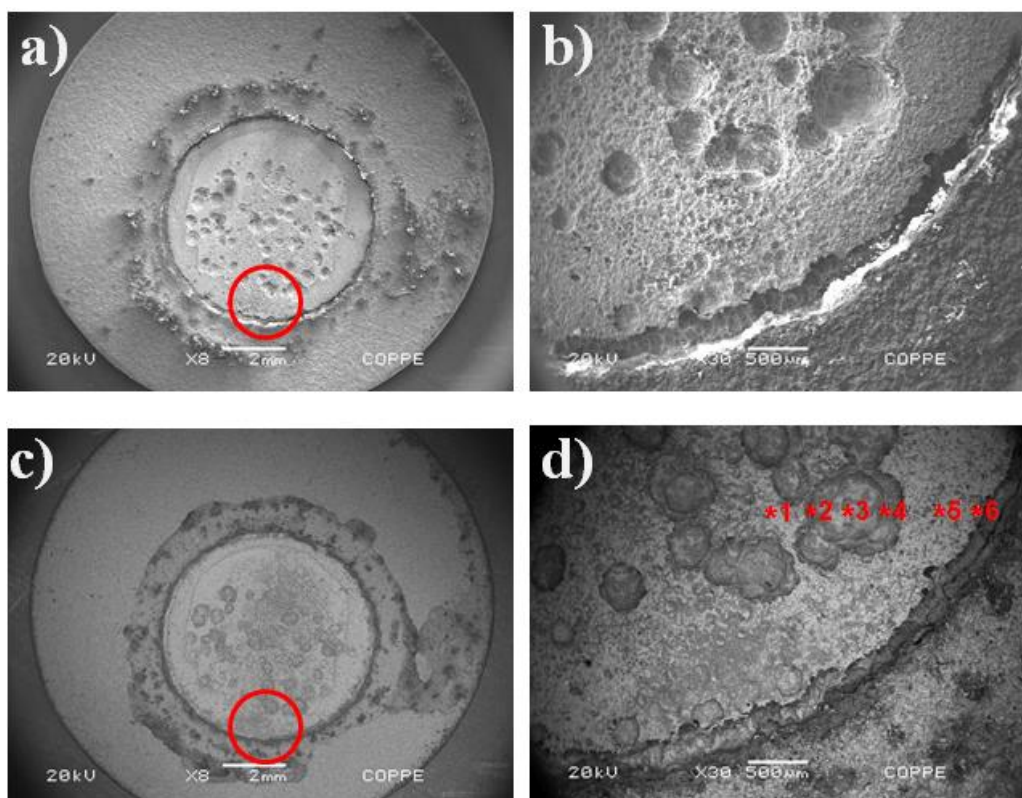


Figura 4.27 Micrografia da superfície do revestimento **FeAl-1** após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 10 mA. a) elétrons secundários,

aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 8x, d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando os pontos analisados por EDS.

Tabela 4.12 Resultados da análise por EDS pontual do revestimento **FeAl-1**, correspondentes à Figura 4.27 (d).

Ponto	% Peso					% Atômica				
	O	Al	Fe	Cr	S	O	Al	Fe	Cr	S
1	5,12	1,56	92,43	0,89	---	10,20	0,69	88,25	0,46	---
2	15,04	3,71	78,67	2,31	0,28	21,82	2,00	75,27	0,72	0,20
3	2,92	1,31	94,58	1,19	---	7,60	2,02	89,59	0,78	---
4	5,53	5,76	74,37	5,88	0,45	10,69	3,06	83,39	2,43	0,43
5	5,48	9,76	83,30	1,04	---	11,04	4,95	83,07	0,95	---
6	19,32	13,18	58,76	7,28	0,73	28,71	9,48	58,39	2,55	0,54
7	5,67	3,06	90,33	0,93	---	13,04	4,18	82,12	0,66	---

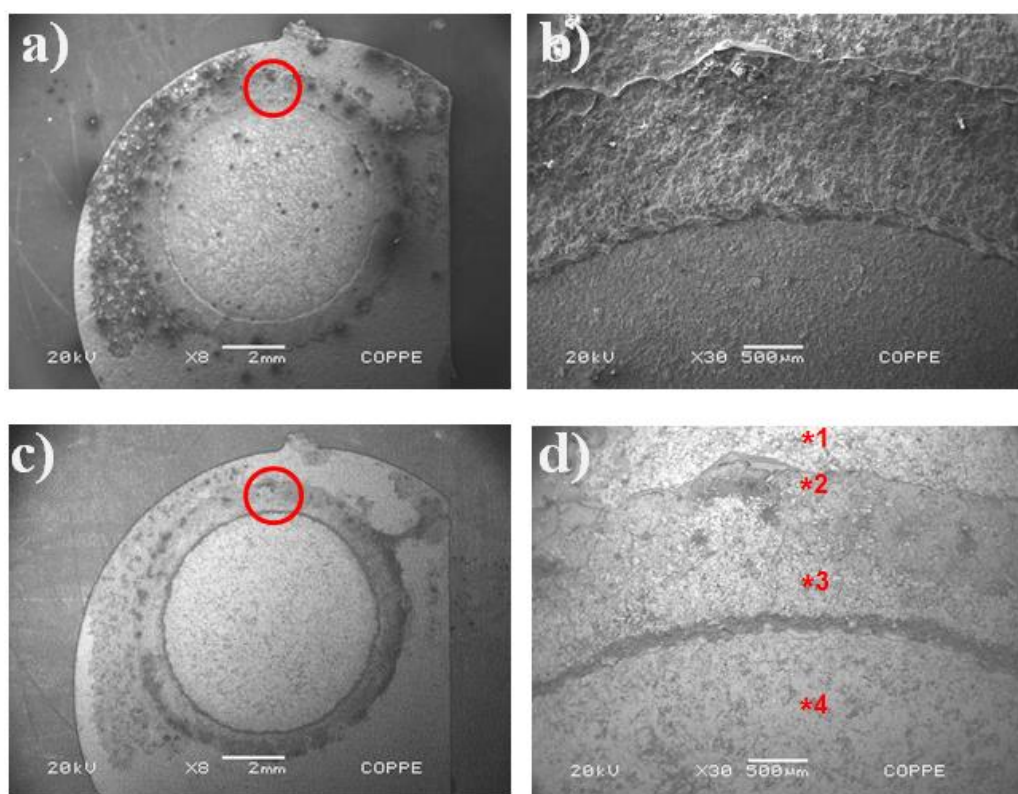


Figura 4.28. Micrografia da superfície do revestimento **FeAl-1** após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 1 mA. a) elétrons secundários,

aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 8x, d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando os pontos analisados por EDS.

Tabela 4.13. Resultados da análise por EDS pontual do revestimento **FeAl-1**, correspondentes à Figura 4.28 (d).

Ponto	% Peso					% Atômica				
	O	Al	Fe	Cr	S	O	Al	Fe	Cr	S
1	5,00	7,72	84,69	2,27	0,32	14,41	13,20	69,92	2,01	0,47
2	24,00	6,36	66,81	1,04	1,79	49,87	7,84	39,77	0,66	1,85
3	7,22	11,97	77,47	2,52	0,82	19,14	18,84	58,88	2,06	1,08
4	4,18	6,31	88,68	---	0,83	12,47	11,16	75,84	---	0,53

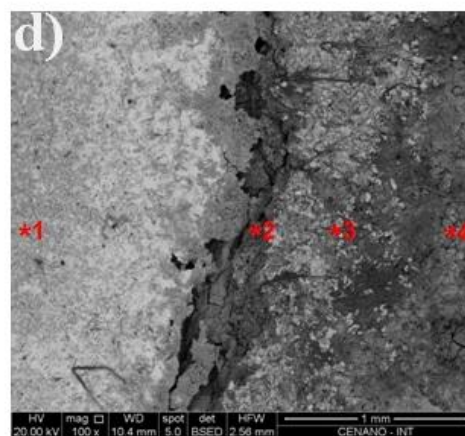
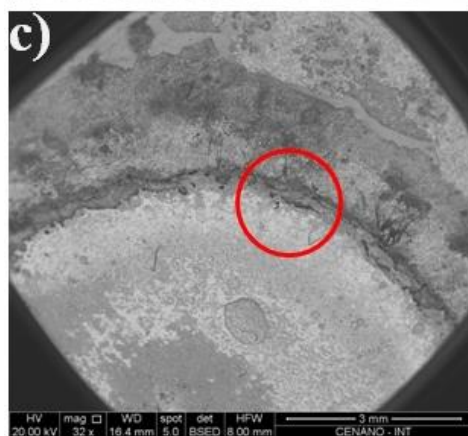
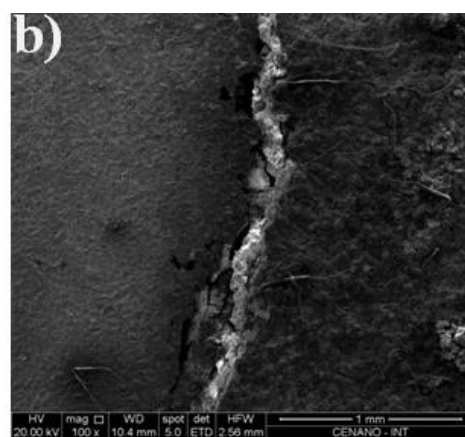
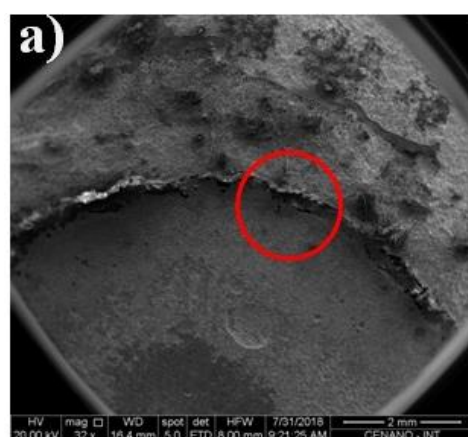


Figura 4.29. Micrografia da superfície do revestimento **FeAl-2** após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 20 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 8x, d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando a direção da varredura por EDS.

Tabela 4.14. Resultados da análise por EDS pontual do revestimento **FeAl-2**, correspondentes à Figura 4.29 (d).

Ponto	% Peso					% Atômico				
	O	Al	Fe	Cr	S	O	Al	Fe	Cr	S
1	0,89	0,28	90,59	0,16	8,08	2,66	0,49	84,70	0,15	12,01
2	0,99	0,81	97,26	0,20	0,73	3,33	1,62	93,62	0,21	1,22
3	0,96	6,48	72,47	17,08	3,46	2,98	11,95	64,54	17,08	3,46
4	1,02	17,72	78,93	2,32	---	2,94	30,14	64,87	2,05	---

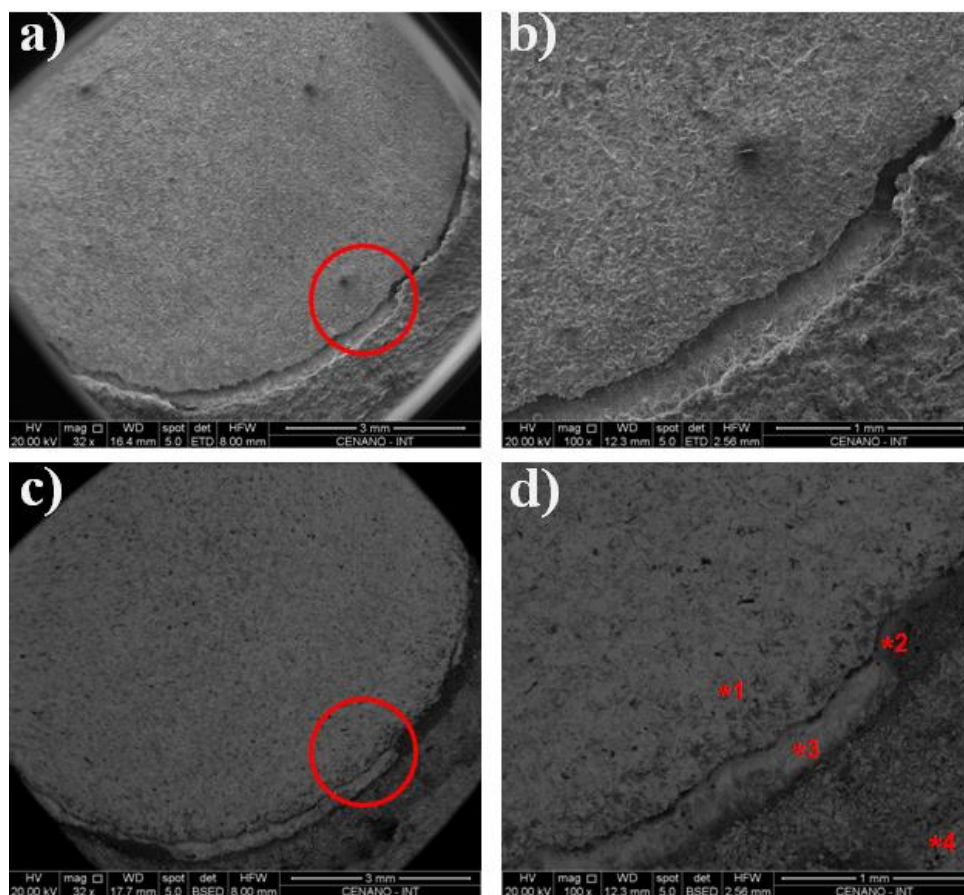


Figura 4.30. Micrografia da superfície do revestimento **FeAl-2** após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 10 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 8x, d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando a direção da varredura por EDS.

Tabela 4.15. Resultados da análise por EDS pontual do revestimento **FeAl-2**, correspondentes à Figura 4.30 (d).

Ponto	% Peso					% Atômico				
	O	Al	Fe	Cr	S	O	Al	Fe	Cr	S
1	1,02	5,91	92,86	0,21	---	3,28	11,23	85,29	0,21	---
2	---	---	100	---	---	---	---	100	---	---
3	7,44	47,38	32,91	5,48	6,79	14,87	56,15	18,84	3,37	6,78
4	4,26	17,44	75,61	2,32	0,37	11,47	27,82	58,29	1,92	0,49

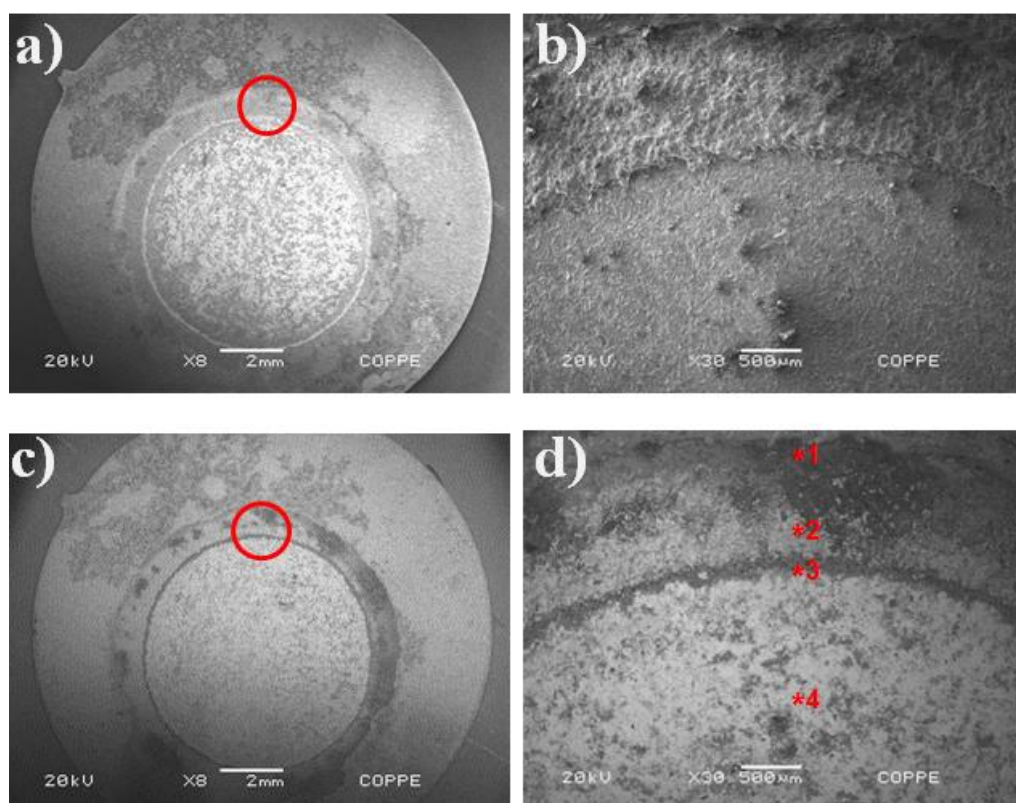


Figura 4.31. Micrografia da superfície do revestimento **FeAl-2** após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 1 mA. a) elétrons secundários,

aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 8x, d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando os pontos de análise por EDS.

Tabela 4.16. Resultados da análise por EDS pontual do revestimento FeAl-2, correspondentes à Figura 4.31 (d).

Ponto	% Peso					% Atômico				
	O	Al	Fe	Cr	S	O	Al	Fe	Cr	S
1	42,93	17,59	29,08	2,21	8,19	64,59	15,70	12,54	1,02	6,15
2	2,08	4,89	90,60	2,43	---	6,55	9,15	81,93	2,36	---
3	2,21	1,23	96,55	---	---	7,23	2,39	90,38	---	---
4	4,18	5,79	89,89	---	0,14	12,51	10,28	77,11	---	0,09

Avaliando os resultados da análise dos revestimentos após o ensaio de hidrogenação eletroquímica, nota-se resultados similares entre as amostras testadas a diferentes condições de corrente de carregamento de hidrogênio estudadas. Observou-se que todas as superfícies dos revestimentos ensaiados experimentaram degradação superficial e localizada, cujo nível aumentou com o aumento da corrente catódica de geração de hidrogênio, causando quebra do revestimento. No entanto, ressalta-se que as amostras testadas sob imposição de corrente catódica de carregamento de 1 mA apresentaram uma menor degradação do revestimento e por conseguinte menor percentual de corrosão uniforme e por pites. Charca et al. [125] explicam que a severidade do dano no revestimento com o aumento da corrente catódica é ocasionado pela formação de trincas que acompanha à formação de empolamento, “blisters”, com o carregamento continuado após atingir o transiente de permeação no estado estacionário.

4.3.2. Revestimentos à base de Al-Zr depositados por pulverização catódica

Em concordância com os resultados sobre a degradação dos revestimentos de intermetálicos Fe-Al sob imposição de elevadas correntes de carregamento e o intuito de inibir a dissolução dos filmes de ligas de Al-Zr se apresentam os resultados dos compósitos sob imposição de correntes catódicas de 1 mA. As Figuras 4.32 a 4.35

mostram o aspecto superficial dos filmes Al-Zr para 3, 4, 8 e 9 %at. Zr ao final do ensaio de permeação eletroquímica.

Observou-se que todos os filmes apresentaram diferentes graus de severidade de degradação na área de amostra ensaiada. A área corroída se apresenta de cor cinza escura com presença de poros distribuídos uniformemente nesta região. Enquanto que a parte cinza claro corresponde à área passivada, pouco afetada pela dissolução eletroquímica que mostra uma aparência densa e homogênea.

As análises semi-quantitativas pontuais das áreas ensaiadas reportadas nas Tabelas 4.17 a 4.20 confirmaram a presença de elevados teores de alumínio e zircônio além de baixa quantidade de ferro na área pouco afetada. Constatou-se o aumento do teor de ferro e oxigênio comparado com o esgotamento de alumínio e zircônio na área corroída. Verificou-se que os produtos de corrosão formados na superfície das amostras mostraram-se ricos em ferro e oxigênio, com alguns traços de alumínio e podem corresponder a óxidos de ferro e óxidos de alumínio.

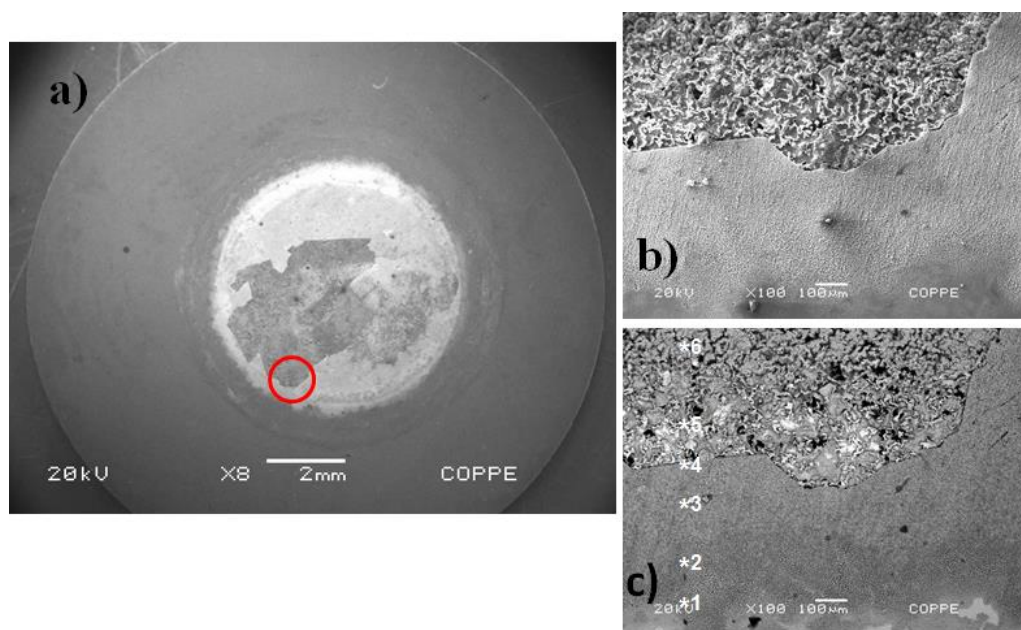


Figura 4.32. Micrografia da superfície do filme Al-Zr (3 %at.Zr) após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 1 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando os pontos analisados por EDS.

Tabela 4.17. Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (3 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.32 (c).

Ponto	% Peso					% Atômica				
	O	Al	Fe	Zr	S	O	Al	Fe	Zr	S
1	14,30	43,32	4,99	33,46	3,93	29,04	52,16	2,90	11,92	3,99
2	13,83	45,76	5,20	32,68	2,54	27,96	54,87	3,01	11,59	2,56
3	3,52	14,04	78,59	3,58	0,27	10,04	23,74	64,19	1,79	0,24
4	9,50	7,41	77,10	4,22	1,77	25,26	11,69	58,74	1,97	2,35
5	28,14	0,61	69,04	---	2,21	56,98	0,73	40,05	---	2,24
6	6,05	0,48	92,83	---	0,64	18,18	0,86	80,00	---	0,96

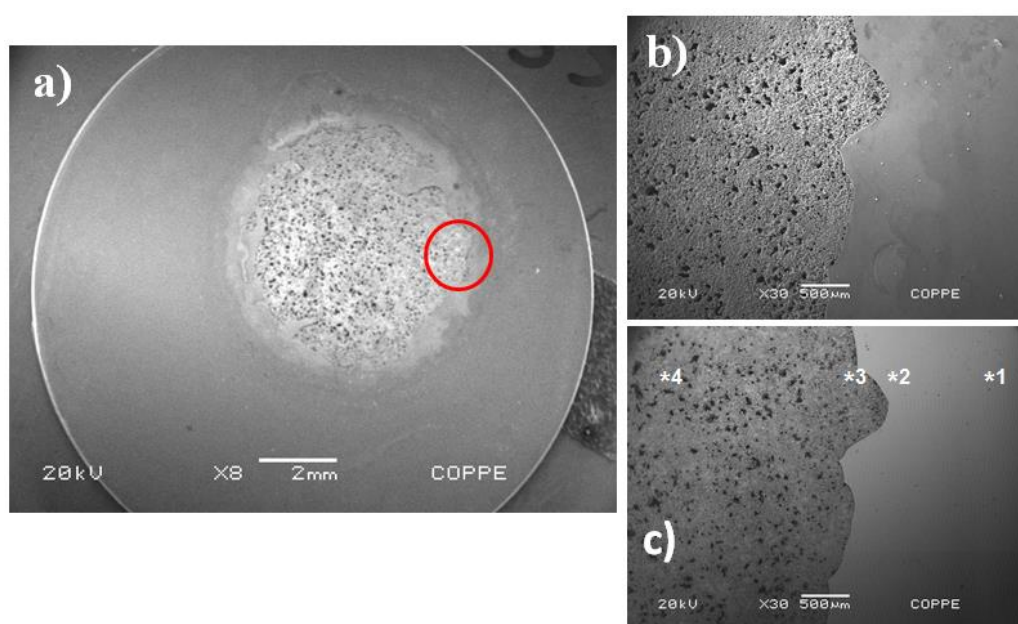


Figura 4.33. Micrografia da superfície do filme Al-Zr (4 %at.Zr) após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 1 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando os pontos analisados por EDS.

Tabela 4.18. Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (4 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.33 (c).

Ponto	% Peso					% Atômico				
	O	Al	Fe	Zr	S	O	Al	Fe	Zr	S
1	---	50,78	1,42	47,80	---	---	77,40	1,05	21,55	---
2	3,65	48,09	2,51	45,74	---	8,93	69,70	1,76	19,61	---
3	4,92	0,57	93,16	---	1,35	15,07	1,04	81,33	---	2,06
4	8,50	0,75	88,47	---	2,28	24,11	1,25	71,41	---	3,23

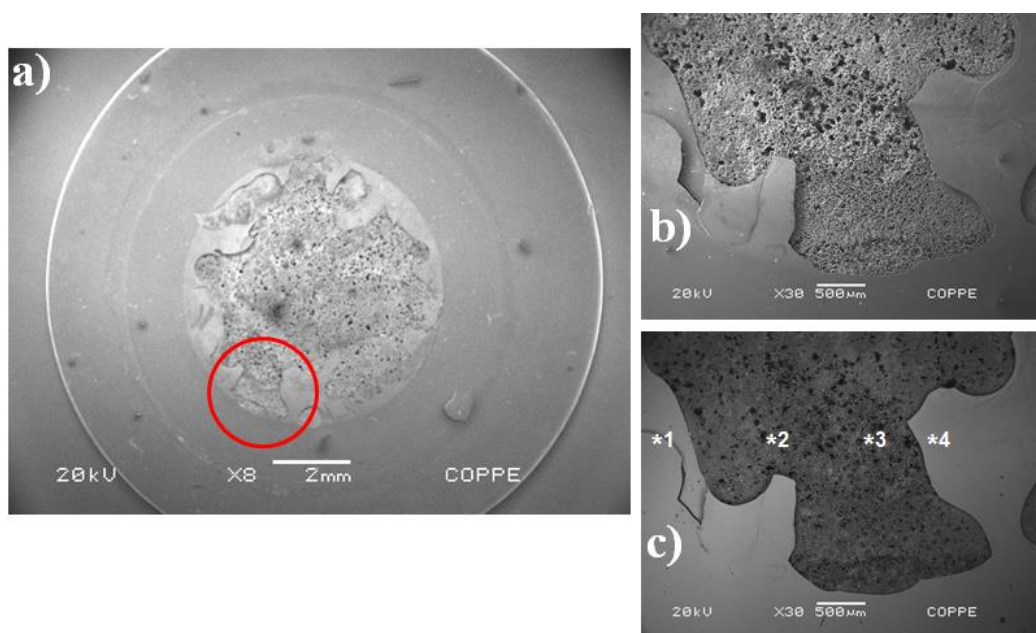


Figura 4.34. Micrografia da superfície do filme Al-Zr (8 %at. Zr) após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 1 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando os pontos analisados por EDS.

Tabela 4.19. Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (8 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.34 (c).

Ponto	% Peso					% Atômico				
	O	Al	Fe	Zr	S	O	Al	Fe	Zr	S
1	2,67	34,62	2,08	60,62	---	8,02	58,30	1,79	31,89	---
2	11,65	---	80,65	0,94	6,76	30,87	---	60,58	0,44	8,11
3	0,56	0,27	97,99	0,25	0,92	1,92	0,55	96,46	0,15	0,92
4	9,12	29,09	4,22	57,57	---	24,20	45,79	3,21	26,80	---

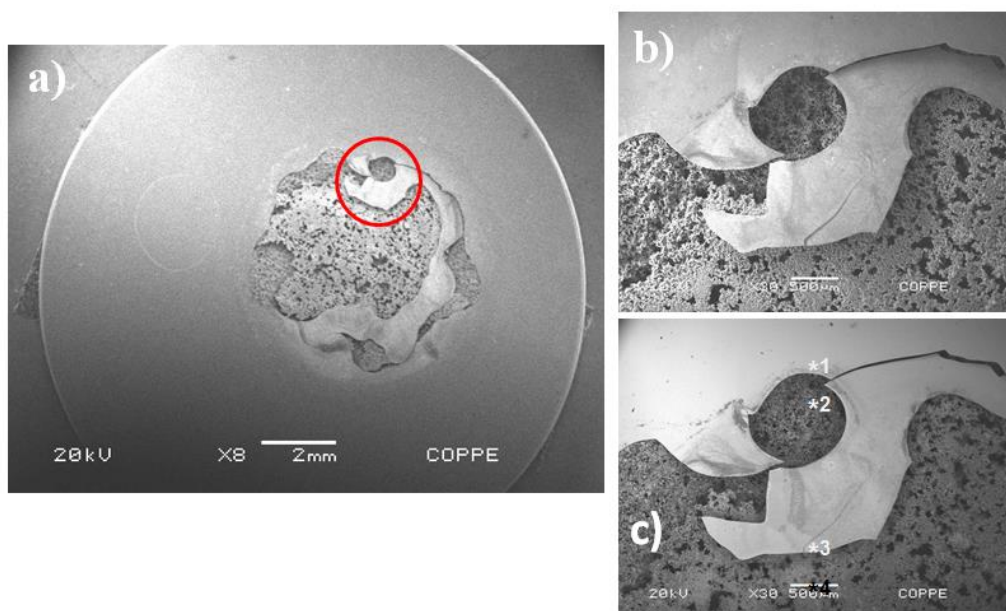


Figura 4.35. Micrografia da superfície do filme Al-Zr (9 %at. Zr) após ensaio de permeação de hidrogênio com corrente catódica de 1 mA. a) elétrons secundários, aumento nominal 8x, b) elétrons secundários, aumento nominal 30x, c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 30x, indicando os pontos analisados por EDS.

Tabela 4.20. Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (9 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.26 (c).

Ponto	% Peso					% Atômico				
	O	Al	Fe	Zr	S	O	Al	Fe	Zr	S

1	7,38	30,50	3,79	58,33	---	20,06	49,18	2,95	27,81	---
2	0,65	1,12	95,29	0,95	1,99	2,22	2,26	93,24	0,57	1,71
3	7,37	30,52	3,74	58,37	---	20,04	49,21	2,92	27,84	---
4	1,35	0,30	93,96	---	0,89	4,54	0,60	93,96	---	0,89

Analisando os resultados da análise da superfície dos filmes Al-Zr após o ensaio de hidrogenação eletroquímica, observou-se resultados similares relacionados com a degradação dos filmes entre as amostras testadas para diferentes condições de %at. Zr na liga Al-Zr depositada. No entanto, a superfície dos filmes com menor porcentagem de zircônio, 3 e 4%at. Zr, apresentaram um menor desgaste por corrosão do que os 8 e 9%at. Zr.

Yoshioka et al. [152, 153, 154] encontraram um comportamento similar no estudo de ligas Al-metais de transição (TM), incluindo o zircônio, depositadas por pulverização catódica quando submetida à soluções neutras contendo cloretos. Os autores encontraram que a taxa de corrosão nas ligas Al-TM diminui com o incremento do teor dos elementos TM de liga. No caso das ligas amorfas Al-Zr, os pesquisadores determinaram que suas taxas de corrosão eram menores por várias ordens de grandeza do que as cristalinas. Este fato explicaria que a resistência à corrosão das ligas amorfas com maiores porcentagem de zircônio (8 e 9%at.Zr) eram as maiores. A elevada resistência à corrosão das ligas amorfas é de amplo conhecimento desde os estudos desenvolvidos por Naka et al. [155] na avaliação das ligas amorfas de Fe-Cr-P-C e Fe-Cr-Ni-P-C. Os elementos de liga, assim como a microestrutura, possuem uma grande influência na resistência à corrosão de ligas metálicas. Portanto, a elevada resistência à corrosão dos materiais amorfos é atribuída as menores restrições de ordenamento atômico do que os materiais cristalinos além de fornecer uma maior homogeneidade química e falta de defeitos estruturais [156].

No entanto, o zircônio possui uma elevada afinidade pelo hidrogênio e o aumento do seu teor na liga faz que forme uma maior quantidade de hidretos, fase frágil que reduz a resistência à fratura da liga de zircônio, aumentando assim a susceptibilidade ao trincamento e sua consequente degradação (quebra) [44]. Guo et al. [157] comprovaram que estruturas cristalinas numa liga ZrCuFeAlAg apresentam uma maior resistência a corrosão do que aquela da mesma composição no estado amorfo quando imersa em água do mar sintética. Os autores atribuíram este comportamento a formação de um filme

passivo, altamente protetor, rico em óxido de alumínio e zircônio na superfície da liga cristalina. Eles forneceram uma nova visão sobre o comportamento na corrosão de ligas Al-Zr tanto amorfas quanto cristalinas.

Yoshioka [154] observou que o zircônio é susceptível à corrosão por pites e o incremento do seu teor na liga faz que seu potencial de pite se reduza (seja relativamente baixo), tornando estas ligas expostas a este fenômeno. Portanto, a quebra (trincamento) localizada do filme passivo nas ligas Al-Zr pela formação de hidretos de zircônio pode ocasionar o vazamento de solução corrosiva para o substrato metálico e, à concomitante degradação das propriedades mecânicas do revestimento e substrato.

As Figuras 4.36 a 4.43 mostram as micrografias da seção transversal e o mapa de distribuição elementar dos filmes Al-Zr para 3, 4, 8 e 9 %at. Zr ao final do ensaio de permeação eletroquímica. Os resultados da análise da secção transversal mostrado nas Tabelas 4.20 a 4.24 comprovaram que os filmes de ligas Al-Zr com baixo teor de zircônio (3 e 4 %at. Zr) apresentaram uma excelente resistência a dissolução no ensaio de permeação eletroquímica em comparação com os filmes das ligas Al-Zr de maior teor de zircônio. Estes filmes mantiveram concentrações de alumínio e zircônio em toda sua espessura, além que mostraram uma estrutura densa caracterizada por uma menor quantidade de trincas e delaminações na interface filme-substrato após exposição.

Pequenas quantidades de enxofre também estiveram presentes em algumas amostras. Portanto, os produtos de corrosão consistiram principalmente dos elementos constituidores dos filmes (alumínio e zircônio), o material do substrato (ferro), oxigênio e enxofre.

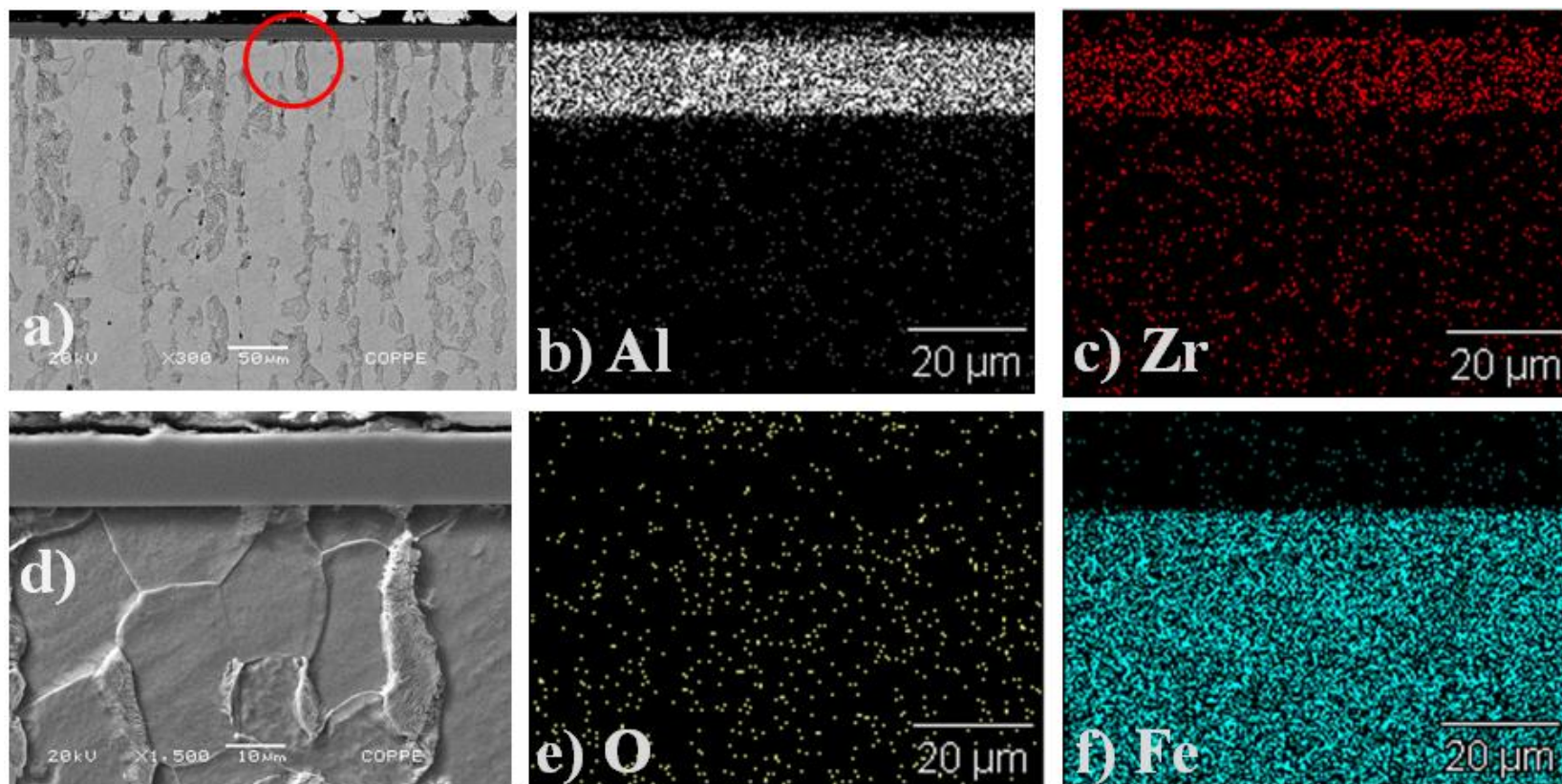


Figura 4.36. Imagem da seção transversal do filme Al-Zr (3 %at.Zr) e mapeamento dos elementos por EDS. (a) elétrons retroespalhados, aumento nominal 300x, (b) mapeamento do elemento Al, (c) mapeamento do elemento Zr, (d) elétrons secundários, 1500x, (e) mapeamento do elemento O e (f) mapeamento do elemento Fe.

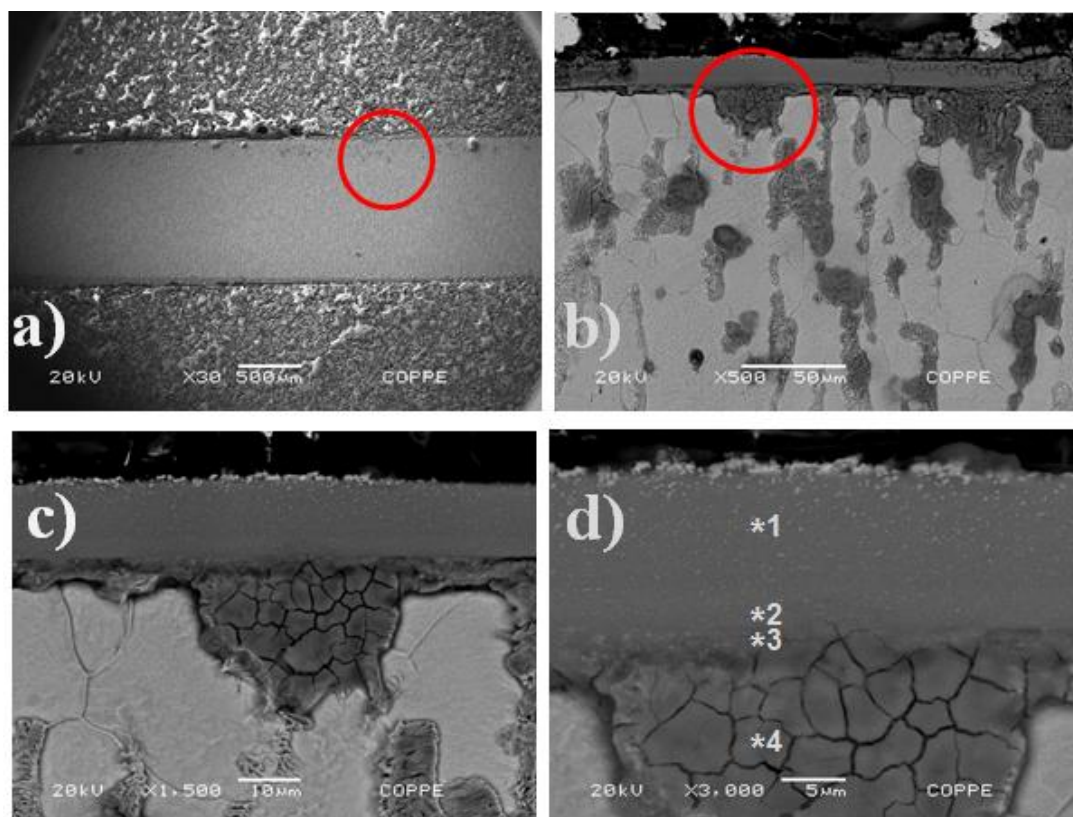


Figura 4.37. Micrografia da seção transversal do filme Al-Zr (3 %at.Zr). (a) elétrons secundários, aumento nominal 30x, (b) elétrons retroespalhados, aumento nominal 500x, (c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 1500x, (d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 3000x, indicando os pontos analisados por EDS.

Tabela 4.21. Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (3 %at.Zr), correspondentes à Figura 4.37 (d).

Ponto	% Peso					% Atômico				
	O	Al	Fe	Zr	S	O	Al	Fe	Zr	S
1	---	70,60	---	29,40	---	---	89,03	---	10,97	---
2	1,93	69,29	2,25	26,53	---	3,99	85,05	1,34	9,63	---
3	6,26	56,81	15,39	16,52	5,01	12,90	69,44	9,09	5,97	2,60
4	15,73	---	81,78	---	2,49	39,54	---	58,88	---	1,58

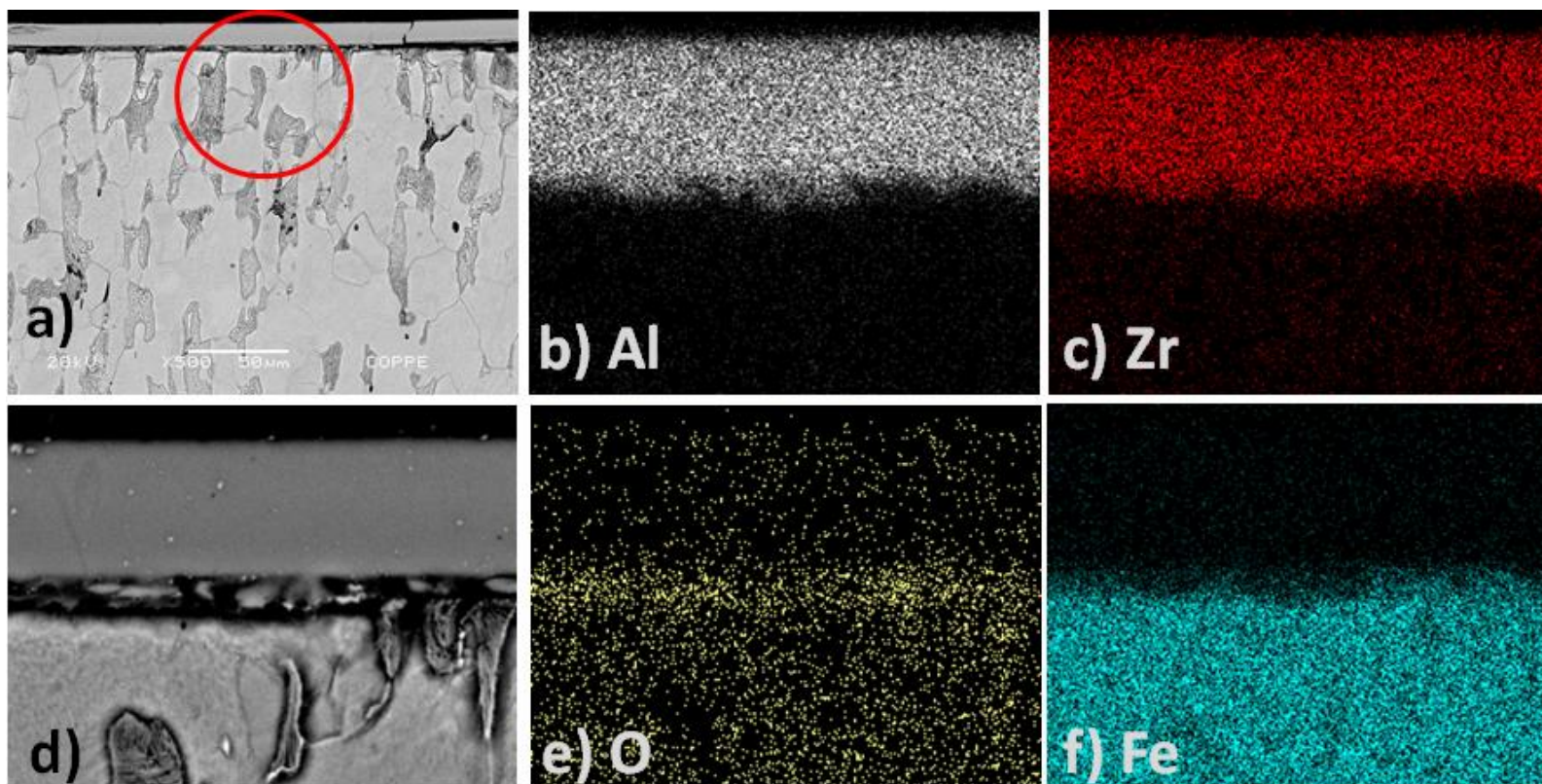


Figura 4.38 Imagem da seção transversal do filme Al-Zr (4 %at.Zr) e mapeamento dos elementos por EDS. (a) elétrons retroespalhados, aumento nominal 500x, (b) mapeamento do elemento Al, (c) mapeamento do elemento Zr, (d) elétrons secundários, 3000x, (e) mapeamento do elemento O e (f) mapeamento do elemento Fe.

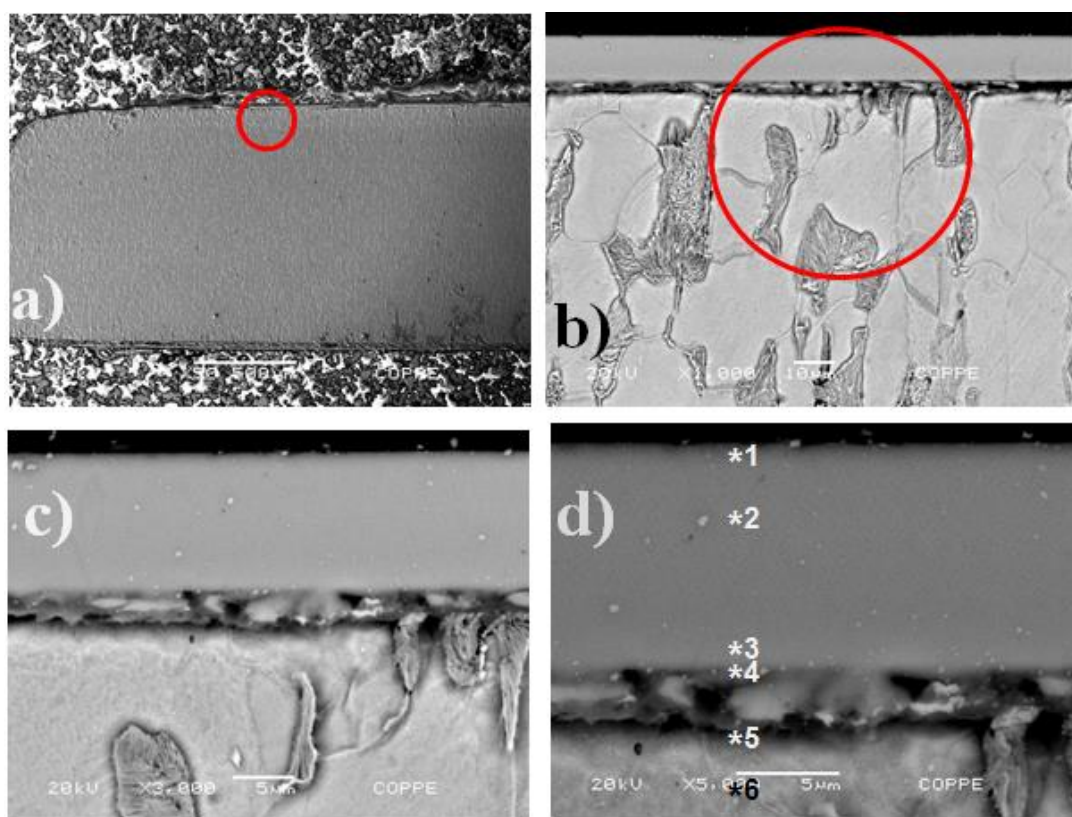


Figura 4.39. Micrografia da seção transversal do filme Al-Zr (4 %at.Zr). (a) elétrons secundários, aumento nominal 30x, (b) elétrons retroespalhados, aumento nominal 1000x, (c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 3000x, (d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 5000x, indicando os pontos analisados por EDS.

Tabela 4.22. Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (4 %at. Zr), correspondentes à Figura 4.39 (d).

Ponto	% Peso				% Atômico			
	O	Al	Fe	Zr	O	Al	Fe	Zr
1	6,34	48,95	2,03	42,67	14,60	66,83	1,34	17,23
2	---	51,93	2,37	45,71	---	77,98	1,72	20,30
3	---	50,14	3,83	46,03	---	76,43	2,82	20,75
4	9,49	42,96	12,69	34,86	21,23	56,97	8,13	13,67
5	1,70	2,32	95,98	---	5,55	4,51	88,94	---
6	---	0,56	99,44	---	---	1,15	98,85	---

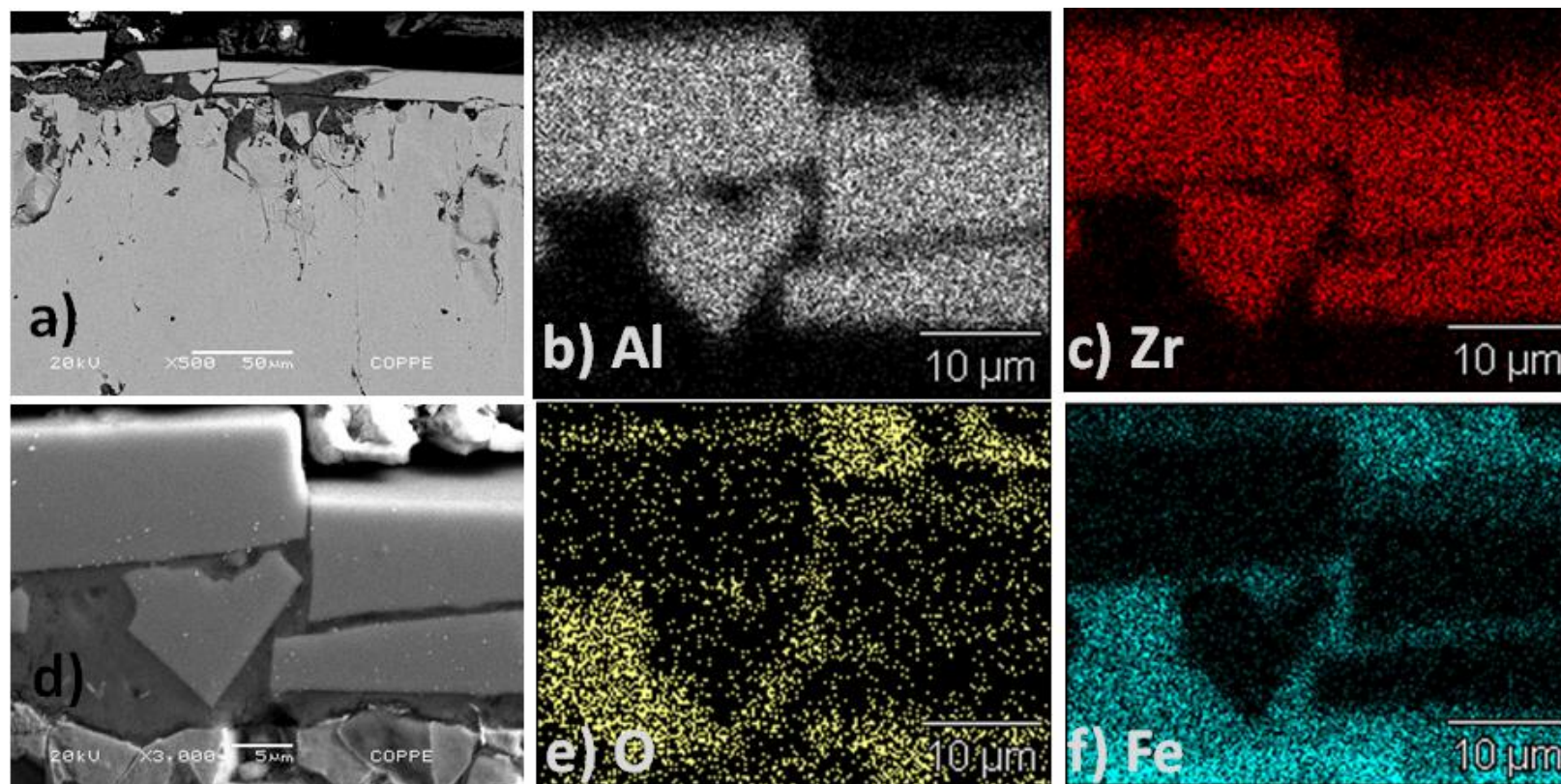


Figura 4.40 Imagem da seção transversal do filme Al-Zr (8 %at.Zr) e mapeamento dos elementos por EDS. (a) elétrons retroespalhados, aumento nominal 500x, (b) mapeamento do elemento Al, (c) mapeamento do elemento Zr, (d) elétrons secundários, 3000x, (e) mapeamento do elemento O e (f) mapeamento do elemento Fe.

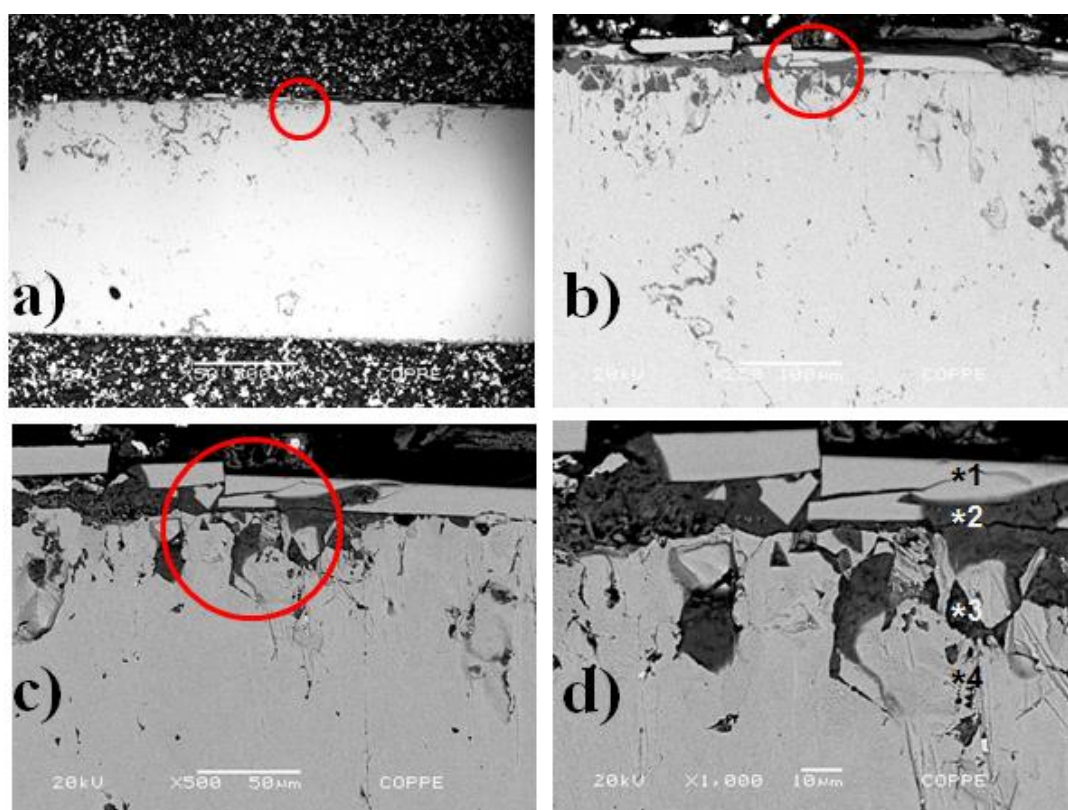


Figura 4.41. Micrografia da seção transversal do filme Al-Zr (8 %at.Zr). (a) elétrons secundários, aumento nominal 30x, (b) elétrons retroespalhados, aumento nominal 250x, (c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 500x, (d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 1000x, indicando os pontos analisados por EDS.

Tabela 4.23 Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (8 %at. Zr), correspondentes à Figura 4.41 (d).

Ponto	% Peso				% Atômico			
	O	Al	Fe	Zr	O	Al	Fe	Zr
1	---	44,89	1,61	53,71	---	73,00	1,26	25,74
2	18,62	---	81,38	---	44,16	---	55,84	---
3	23,72	---	76,28	---	51,87	---	48,13	---
4	1,51	---	98,49	---	5,07	---	94,93	---

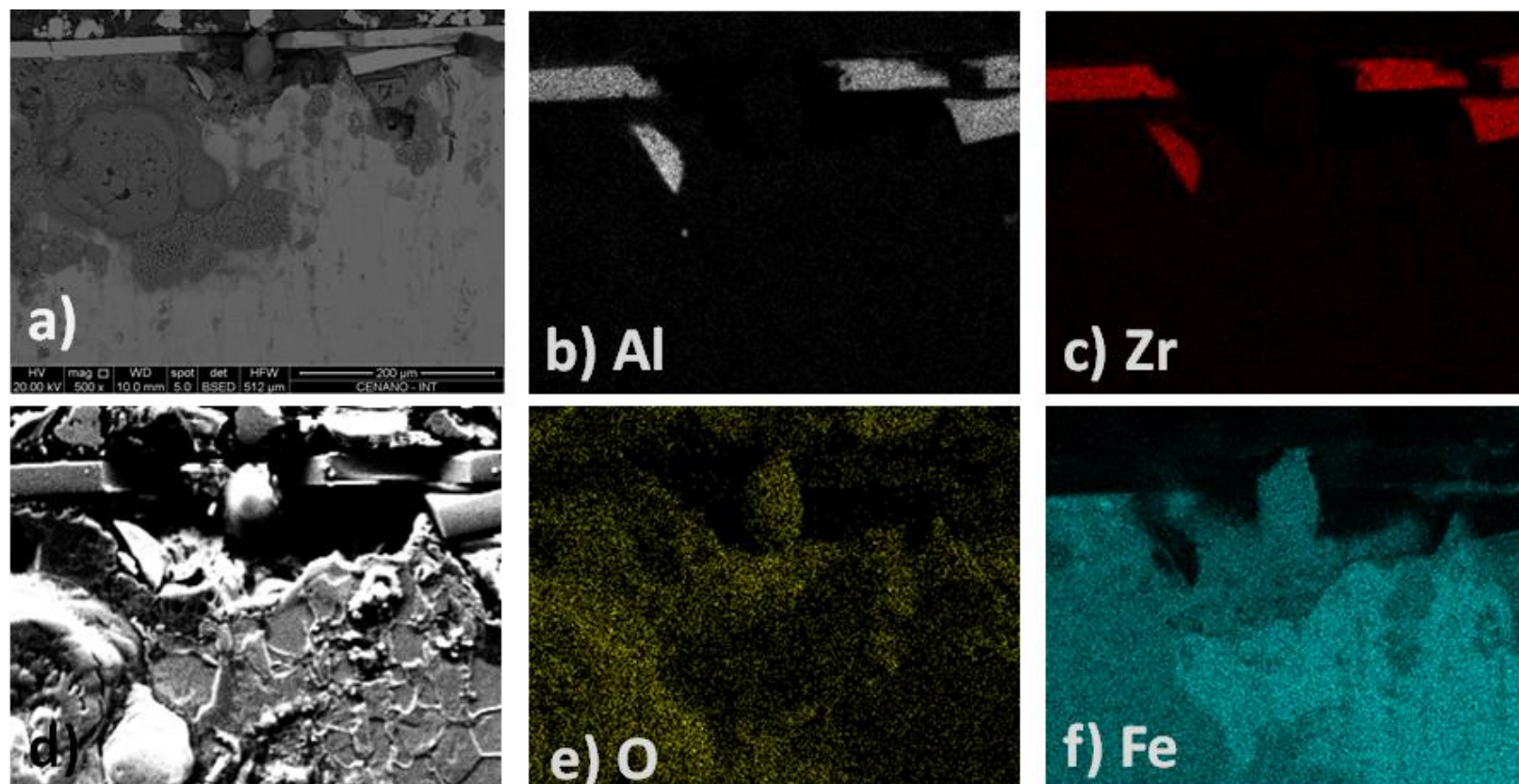


Figura 4.42. Imagem da seção transversal do filme Al-Zr (9 %at.Zr) e mapeamento dos elementos por EDS. (a) elétrons retroespalhados, aumento nominal 500x, (b) mapeamento do elemento Al, (c) mapeamento do elemento Zr, (d) elétrons secundários, 3000x, (e) mapeamento do elemento O e (f) mapeamento do elemento Fe.

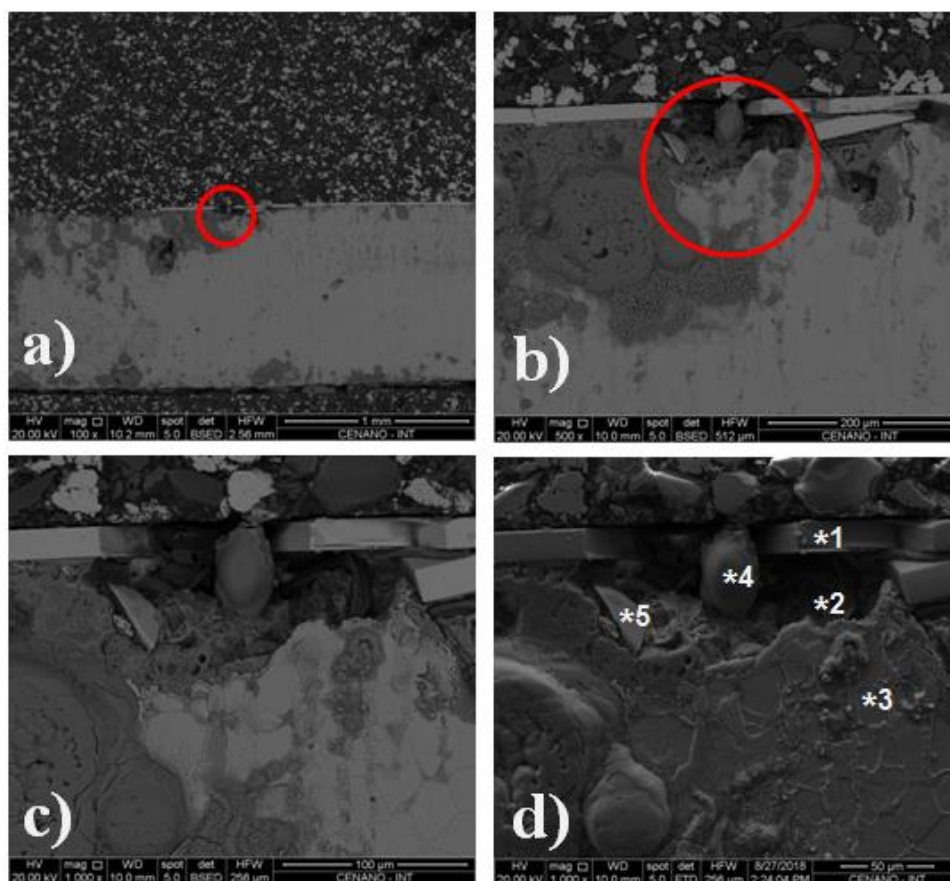


Figura 4.43. Micrografia da seção transversal do filme Al-Zr (9 %at.Zr). (a) elétrons secundários, aumento nominal 30x, (b) elétrons retroespalhados, aumento nominal 250x, (c) elétrons retroespalhados, aumento nominal 500x, (d) elétrons retroespalhados, aumento nominal 1000x, indicando os pontos analisados por EDS.

Tabela 4.24. Resultados da análise por EDS pontual do filme Al-Zr (9 %at. Zr), correspondentes à Figura 4.43 (d).

Ponto	% Peso				% Atômico			
	O	Al	Fe	Zr	O	Al	Fe	Zr
1	---	33,22	---	66,78	---	62,71	---	37,29
2	3,66	1,36	93,33	1,65	9,95	2,61	86,51	0,93
3	---	0,38	98,79	0,83	---	0,78	98,71	0,51
4	3,32	---	96,59	0,09	10,71	---	89,24	0,05
5	---	39,48	6,29	54,23	---	67,24	5,19	27,39

Baseado nos resultados descritos anteriormente verificou-se que a presença de uma estrutura amorfa por si só não define a sua resistência à corrosão, já que fatores como os elementos que compõem a liga tem uma grande influencia.

5. CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos e discussões apresentadas, pode se concluir que:

- Os revestimentos à base de intermetálicos de alumínio desenvolvidos neste estudo, tanto por aspersão térmica HVOF quanto por pulverização catódica *Magnetron Sputtering*, reduziram a permeação de hidrogênio quando comparados com o material do substrato.
- O revestimento depositado por aspersão térmica HVOF com menor espessura de substrato (revestimento No 2) apresentou uma menor densidade de descontinuidades (poros, microtrincas), além de reduzir até seis vezes a sua difusividade do hidrogênio quando comparado ao Revestimento No 1.
- O revestimento depositado por pulverização catódica *Magnetron Sputtering* com maior teor de zircônio (9 a% Zr) apresentou uma maior amorfização, além de reduzir a difusividade de hidrogênio quase 40 vezes quando comparado com o substrato sem revestir.
- Os revestimentos à base de intermetálicos de Fe-Al depositados por aspersão térmica HVOF mostram-se homogêneos, compactos e com presença de uma baixa densidade de descontinuidades.
- Os revestimentos depositados por pulverização catódica *Magnetron Sputtering* no substrato apresentaram uma estrutura homogênea que evolui de uma solução sólida supersaturada α -Al (cfc) para uma fase amorfa devido as distorções da rede com a incorporação do Zr.
- Os resultados deste trabalho indicam que o desenvolvimento de revestimentos que atuam como barreiras à permeação do hidrogênio é um campo promissor para aumentar a resistência a fragilização pelo hidrogênio

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver revestimentos que incorporem elementos das terras raras como Ítrio, Nióbio ou sistemas multicamadas com ligas trifásicas Al-MT (Metais de transição) como Ti, V, Cr.
- Realizar ensaios de tensão com baixa taxa de deformação (SSRT) nas regiões revestidas para avaliar (estudar) o efeito do hidrogênio nos revestimentos quando há solicitação mecânica (submetido a tensões trativas).
- Realizar teste de permeação eletroquímica com variação da temperatura para avaliar a resistência dos revestimentos ao ambiente de trabalho com o efeito sinérgico de um ambiente (meio) mais agressivo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZAPFFE, C.A., SIMS, C.E. "Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel", **Transactions AIME** v. 145, pp. 225-261, 1941.
- [2] TROIANO, R.A, "The role of hydrogen and other interstitials in mechanical behaviour of metals", **Transactions ASM**, v. 52, pp. 54-80, 1960.
- [3] ORIANI, R.A. "A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels", **Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie**, Vol.76, pp. 848-857, 1972.
- [1] ORIANI, R.A. "A decohesion theory for hydrogen induced propagation. Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron based alloys". Editors R.W. Staehle, JZAPFFE, C.A., SIMS, C.E. "Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel", **Transactions AIME** v. 145, pp. 225-261, 1941.
- [2] TROIANO, R.A, "The role of hydrogen and other interstitials in mechanical behaviour of metals", **Transactions ASM**, v. 52, pp. 54-80, 1960.
- [3] ORIANI, R.A. "A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels", **Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie**, v.76, pp. 848-857, 1972.
- [4] ORIANI, R.A. "A decohesion theory for hydrogen induced propagation. Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron based alloys". Editors R.W. Staehle, J. Hochmann, R.D. McCright and J.E. Slater, Conference Proceedings, Unieux-Firminy, 12-16 June 1973, NACE – 5, pp. 351-358, 1977.
- [5] ORIANI, R.A., JOSEPHIC, P.H. "Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels", **Acta Metallurgica** v. 22, pp. 1065-1074, 1974.
- [6] PETCH, N.J., STABLES, P. "Delayed fracture of metals under static load" **Nature**, v.169, pp. 842-843, 1952.
- [7] BEACHEM, C.D. **Introduction. Hydrogen damage: A metals science source book**. Editors C.D. Beachem, American Society of Metals, Metals Park, 1979.
- [8] BEACHEM, C.D. "New model for hydrogen assisted cracking (hydrogen embrittlement)", **Metallurgical Transactions** v. 3, pp. 437-451, 1972.
- [9] TABATA, T., BIRNBAUM, H.K. "Direct observations of the effect of hydrogen on the behaviour of dislocations in iron", **Scripta Metallurgica** v. 17, pp. 947-950, 1983.

- [10] TABATA, T., BIRNBAUM, H.K. "Direct observations of hydrogen enhanced crack propagation in iron", **Scripta Metallurgica** v. 18, n. 3, pp. 231-236, 1984.
- [11] BOND, G., ROBERTSON, I.M., BIRNBAUM, H.K. "The influence of hydrogen on deformation and fracture processes in high-strength aluminium alloys", **Acta Metallurgica** v. 35, n. 9, pp. 2289-2296, 1987.
- [12] BOND, G., ROBERTSON, I.M., BIRNBAUM, H.K. "Effects of hydrogen on deformation and fracture processes in high-purity aluminium", **Acta Metallurgica** v. 36, n. 8, pp. 2193-2197, 1988.
- [13] BIRNBAUM, H.K., SOFRONIS, P. "Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen related fracture", **Materials Science and Engineering A** v. 176, n. 1-2, pp. 191-202, 1994.
- [14] LYNCH, S.P. "Mechanisms of environmentally assisted cracking in Al-Zn-Mg single crystals", **Corrosion Science** v. 22, n. 10, pp. 925-937, 1982.
- [15] LYNCH, S.P. "Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process", **Acta Metallurgica** v. 36, n. 10, pp. 2639-2661, 1988.
- [16] HE, D., LI, S., LIU, X., *et al.* "Influence of microstructure on the hydrogen permeation of alumina coatings", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, pp. 9343-9348, 2013.
- [17] SERRA, E., KELLY, P.J., ROSS, D.K., *et al.* "Alumina sputtered on MANET as an effective deuterium permeation barrier", **Journal of Nuclear materials**, v. 257, pp.194-198, 1998.
- [18] LIU, C.T., FU, C.L., GEORGE, E.P., *et al.* "Environmental Embrittlement in FeAl Aluminides", **ISIJ International**, v. 31 n. 10, pp. 1192-1200, 1991.
- [19] SHIKAMA, T., KNITTER, R., KONYS, J., *et al.* "Review: Status of development of functional materials with perspective on beyond-ITER", **Fusion Engineering and Design**, v. 83, pp. 976-982, 2008.
- [20] PALM, M. "Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe-Al-based alloys", **Intermetallics**, v. 13, pp.1286-1295, 2005.
- [21] KUPKA, M., STĘPIEŃ, K. "Hydrogen diffusivity in Fe-40 at.% Al alloy", **Chemistry Metals and Alloys**, v. 1, pp. 227-234, 2008.

- [22] DU, J., WEN, B., MELNIK, R., *et al.* "Cluster characteristics and physical properties of binary Al–Zr intermetallic compounds from first principles studies", **Computational Materials Science**, v. 103, pp. 170-178, 2015.
- [23] MORKS, M.F., COLE, I., CORRIGAN, P., *et al.* "Electrochemical Characterization of Plasma Sprayed Alumina Coatings" **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, v. 1, pp. 107-111, 2011.
- [24] ZAMANZADE, M., BARNOUSH, A. "An overview of the hydrogen embrittlement of iron aluminides", **Procedia Materials Science** v. 3, pp. 2016-2023, 2014.
- [25] BALASUBRAMANIAM, R. "Hydrogen in iron aluminides", **Journal of Alloys and Compounds** v. 330-332, pp. 506-510, 2002.
- [26] RAO, V.S. "A review of the electrochemical corrosion behaviour of iron aluminides", **Electrochimica Acta** v. 49, pp. 4533-4542, 2004.
- [27] BANERJEE, P., BALASUBRAMANIAM, R. "Hydrogen diffusivity in iron aluminides determined by subscale microhardness profiling", **Scripta Materialia** v. 39, n. 9, pp. 1215-1219, 1998.
- [28] KUPKA, M., STĘPIEŃ, K., NOWAK, K. "Studies on hydrogen diffusivity in iron aluminides using the Devanathan–Stachurski method", **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 75, n. 3, pp. 344-350, 2014.
- [29] STĘPIEŃ, K., KUPKA, M. "Diffusivity of hydrogen in B2 iron aluminides", **Scripta Materialia** v. 55, pp. 585–588, 2006.
- [30] PERUJO, A., FORCEY, K.S. "Tritium permeation barriers for fusion technology", **Fusion Engineering and Design** v. 28, pp. 252-257, 1995.
- [31] PERUJO, A., FORCEY, K.S., SAMPLE, T. "Reduction of deuterium permeation through DIN 1.4914 stainless steel (MANET) by plasma-spray deposited aluminium", **Journal of Nuclear Materials** v. 207, pp. 86-91, 1993.
- [32] MATTOX, D.M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, William Andrew A.S.P., 2nd ed. Oxford, 2010.
- [33] SAUTHOFF, G. Intermetallics. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Federal Republic of Germany), pp. 8, 1995.
- [34] DEEVI, S.C., SIKKA, V.K., LIU, C.T. "Processing, properties and applications of nickel and iron aluminides", **Progress in Materials Science** v. 4, pp. 177-192, 1997.

- [35] DEEVI, S.C., SIKKA, V.K. "Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications", **Intermetallics** v. 4, pp., 357-375, 1996.
- [36] LIU, C.T. "Recent advances in ordered intermetallics", **Materials Chemistry and Physics**, v. 42, pp. 77-86, 1995.
- [37] BAHADUR, A., MOHANTY, O.N. "The development of Fe-Al intermetallics", **Journal of Materials Science** v. 26, pp. 2685-2693, 1991.
- [38] STOLOFF, N.S., LIU, C.T. DEEVI, S.C. "Emerging applications of intermetallics", **Intermetallics** v. 8, pp. 1313-1320, 2000.
- [39] STOLOFF, N.S. "Iron aluminides: present status and future prospects", **Materials Science and Engineering A** v. 258, pp. 1-14, 1998.
- [40] CINCA, N., LIMA, C.R.C., GUILMANY, J.M. "An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings", **Journal of Materials Research and Technology** v. 2, n. 1, pp. 75-86, 2013.
- [41] SIKKA, V.K., WILKENING, D., LIEBETRAU, J., MACKEY, B. "Melting and casting of FeAl-based cast alloy", **Materials Science and Engineering A** v. 258, pp. 229-235, 1998.
- [42] BASAK, S., DAS, H., PAL, T.K., *et al.* "Characterization of intermetallics in aluminum to zinc coated interstitial free steel joining by pulsed MIG brazing for automotive application", **Materials Characterization** v. 112, pp. 229-237, 2016.
- [43] KATTNER, U.R., BURTON, B.P. "Alloy phase diagrams" Metals Handbook: v.3, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1992, pp. 294.
- [44] ALLEN T.R., KONINGS R.J.M., MOTTA A.T. "Corrosion of Zirconium Alloys". In: KONINGS R.J.M., (ed.) Comprehensive Nuclear Materials, volume 5, pp. 49-68 Amsterdam: Elsevier. 2012
- [45] KNIPLING, K., DUNAND, D.C., SEIDM, D.N. "Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during aging at 450–600 °C", **Acta Materialia** v. 56, n. 6, pp. 1182-1195, 2008.
- [46] BANERJEE, S., MUKHOPADHYAY, P. "Binary phase diagrams", In: CAHN, R.W., (ed) Phase Transformations Examples from Titanium and Zirconium Alloys, volume 12, pp. 37-39 Cambridge, UK, Pergamon Materials Series, Elsevier, 2007.
- [47] KOLACHEV, B.A. "Hydrogen in metals and alloys", **Metallovedenie i Yennicheskaya Obrabotka Metallov**, n. 3, pp. 3 - 11, March, 1999.

- [48] ELIEZER, D., ELIAZ, N., SENKOV, O.N., *et al.* "Positive effects of hydrogen in metals", **Materials Science and Engineering A** v. 280, pp. 220–224, 2000.
- [49] PÉREZ ESCOBAR D., DEPOVER T., WALLAERT, E., *et al.* "Thermal desorption spectroscopy study of the interaction between hydrogen and different microstructural constituents in lab cast Fe–C alloys", **Corrosion Science** v. 65, pp. 199-208, 2012.
- [50] KIRCHHEIM, R. "Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals", **Progress in Materials Science** v. 32, pp. 261-325, 1988.
- [51] PUNDT, A., KIRCHHEIM, R. "Hydrogen in metals: microstructural aspects", **Annual Review in Materials Research** v. 36, pp. 555-608, 2006.
- [52] FUKAI, Y., *The Metal Hydrogen System*. materials science. Springer, 2005.
- [53] LEMUS, L.F. Influencia da microestrutura na interação do hidrogênio como o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido. Tese de Doutorado, PEMM-UFRJ, 2011.
- [54] DE MIRANDA, P. E. V., RODRIGUES, J. Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia. Didática e Científica Ltda., 1994.
- [55] ROBERTSON, I.M., BIRNBAUM, H.K. Dislocation mobility and hydrogen – a brief review.
<http://www.gruppofrattura.it/ocs/index.php/ICF/ICF11/paper/viewFile/10864/10193>. Consulta Abril 29 de 2014 as 15:44 h.
- [56] LOUTHAN, Jr.M.R., CASKEY, Jr.G.R., DONOVAN, J.A., RAWL, Jr. D.R. Hydrogen Embrittlement of Metals. *Materials Science and Engineering*, 10, pp. 357-368, 1972.
- [57] DAYAL, R. K., PARVATHAVARTHINI, N. "Hydrogen embrittlement in power plant steels", *Sadhana - Bangalore*, v. 28, n. June/August, pp. 43-451, 2003.
- [58] CARSLAW, H.S., JAEGER, J.C. Conduction of heat in solids. Conduction of heat in composite slabs. Oxford U.P., 2nd ed. London, pp. 319, 1959.
- [59] BARRER, R.M. Diffusion in and Through Solids. Cambridge U.P., New York, 1941.
- [60] CRANK, J. The mathematics of diffusion. Diffusion in heterogeneous media. Oxford U.P., 2nd ed. London, pp. 266-285, 1975.
- [61] ASH, R., BARRER, R.M., PALMER, D.G. "Diffusion in multiple laminates", **British Journal of Applied Physics** v. 16, n. 6, pp. 873-884, 1965.

- [62] BARRIE, J.A., LEVINE, J.D., MICHAELS, A.S., *et al.* “Diffusion and Solution of Gases in Composite Rubber Membranes”, **Transaction of Faraday Society** v. 59, pp. 869-878, 1963.
- [63] WILLIAMS, J.S. “Materials modification with ion beams”. Reports on Progress in Physics, Volume 49, Number 5, pp. 491-587, 1986.
- [64] MITTEMEIJER, E., SOMERS, M.A. J. Thermochemical surface engineering of steels. Woodhead publishing series in metals and surface engineering: number 62, pp. 3-6, 2015.
- [65] AWS. "Thermal spraying: practice, theory and application", Miami, Florida, pp. 2, 2002.
- [66] DAVIS, J.R. Handbook of thermal spray technology. ASM International, USA, 2004.
- [67] FAUCHAIS, P.L., HEBERLEIN, J.V.R., BOULOS, M.I. Thermal Spray Fundamentals From Powder to Part. Springer New York Heidelberg Dordrecht London (2014).
- [68] FST. Flame Spray Technologies BV. <http://www.fst.nl/about-thermal-spray-process/default.asp>. Consulta Fevereiro 7 de 2015 as 16:25 h.
- PAWLOWSKI, L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. John Wiley & Sons Ltd, Second Edition, 2008. The Atrium, Southern Gate, Chichester, England.
- [69] CREUS, J., BILLARD, A., SANCHETTE, F. “Corrosion behaviour of amorphous Al–Cr and Al–Cr–(N) coatings deposited by dc magnetron sputtering on mild steel substrate”, **Thin Solid Films** v. 466, n. 1-2, pp. 1-9, 2004.
- [70] MAURYA, D.K., SARDARINEJAD, A., ALAMEH, K. “Recent Developments in R.F. Magnetron Sputtered Thin Films for pH Sensing Applications-An Overview”, **Coatings** v. 4, pp. 756-771, 2014.
- [71] KELLY, P.J., ARNELL, R.D. “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications”, **Vacuum** v. 56, pp. 159-172, 2000.
- [72] SARKAR, J. Sputtering Materials for VLSI Thin Film Devices. William Andrew A.S.P. Oxford, 2014.

- [73] THORNTON, J.A. "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", **Journal of Vacuum Science and Technology** v. 11, n. 4, pp. 666-670, 1974.
- [74] FORCEY, K.S., PERUJO, A., REITER, F., *et al.* "The formation of tritium permeation barriers by CVD", **Journal of Nuclear Materials** v. 200, n. 3, pp. 417-420, 1993.
- [75] VERGHESE, K., ZUMWALT, L.R., FENG, C.P., *et al.* "Hydrogen permeation through non-metallic solids", **Journal of Nuclear Materials** v. 85-86, Part 2, pp. 1161-1164, 1979.
- [76] ROY, S.K., COBLE, R.L. "Solubility of hydrogen in porous polycrystalline aluminum oxide", **Journal of the American Ceramic Society** v. 50, pp. 435-436, 1967.
- [77] FOWLER, J.D., CHANDRA, D., ELLEMAN TS. "Tritium Diffusion in Al₂O₃ and BeO", **Journal of the American Ceramic Society** v. 60, pp. 155-161, 1977.
- [78] FORCEY, K.S., ROSS, D.K., WU, C.H. "The formation of hydrogen permeation barriers on steels by aluminizing", **Journal of Nuclear Materials** v. 182, pp. 36-51, 1991.
- [79] HOLLENBERG, G.W., SIMONEN, E.P., KALININ, G., *et al.* "Tritium/hydrogen barrier development", **Fusion Engineering and Design** v. 28, pp. 190-208, 1995.
- [80] VAN DEVENTER, E.H., MARONI, V.A. "Hydrogen permeation characteristics of some austenitic and nickel-based alloys", **Journal of Nuclear Materials** v. 92, n. 1, pp. 103-111, 1980.
- [81] VAN DEVENTER, E.H., MACLAREN, V.A., MARONI, V.A. "Hydrogen permeation characteristics of aluminum-coated and aluminum-modified steels", **Journal of Nuclear Materials** v. 88, n. 1, pp. 168-173, 1980.
- [82] MCGUIRE, J.G. Hydrogen permeation resistance layers for liquid metal reactors, Proc. Conf. on Tritium Technology in Fission, Fusion and Isotopic Applications, Dayton, OH, 1980, pp. 64-68.
- [83] RION, A., CAUSEY, R., KARNESKY, A., SAN MARCHI, C. Tritium Barriers and Tritium Diffusion in Fusion Reactors.

- [84] YAMABE, J., MATSUOKA, S., MURAKAMI, Y. “Surface coating with a high resistance to hydrogen entry under high-pressure hydrogen-gas environment”, **International Journal of Hydrogen Energy** v. 38, pp. 10141-10154, 2013.
- [85] SERRA, E., GLASBRENNER, H., PERUJO, A. “Hot-dip aluminium deposit as a permeation barrier for MANET steel”, **Fusion Engineering and Design** v.41, n. 1-4, pp. 149-155, 1998.
- [86] LI, S., HE, D., LIU, X., *et al.* “Deuterium permeation of amorphous alumina coating on 316L prepared by MOCVD”, **Journal of Nuclear Materials** v. 420, pp. 405-4088, 2012.
- [87] YAMADA-TAKAMURA, Y., KOCH, F., MAIER, H., *et al.* “Hydrogen permeation barrier performance characterization of vapor deposited amorphous aluminum oxide films using coloration of tungsten oxide”, **Surface and Coatings Technology** v. 153, pp. 114-118, 2002.
- [88] GUIKAY, Z., JU, L., CHANG´AN, C., *et al.* “Tritium permeation barrier-aluminized coating prepared by Al-plating and subsequent oxidation process”, **Journal of Nuclear Materials** v. 417, pp. 1245–1248, 2011.
- [89] SONG, R.G. “Hydrogen permeation resistance of plasma sprayed Al₂O₃ and Al₂O₃-13 wt.% TiO₂ ceramic coatings on austenitic stainless steel”, **Surface and Coatings Technology** v. 168, pp.191-194, 2003.
- [90] HUANG, J., LIU, Y., YUAN, J., *et al.* “Al/Al₂O₃ Composite Coating Deposited by Flame Spraying for Marine Applications: Alumina Skeleton Enhances Anti-Corrosion and Wear Performances”, **Journal of Spray Thermal Technology** v. 23, n. 4, pp. 676-683, 2014.
- [91] MOSHREF-JAVADI, M., EDRIS, H., SHAFYEI, A., *et al.* “Diffusion behavior of hydrogen through thermally sprayed coating of 316L stainless steel”, **International Journal of Hydrogen Energy** v. 42, pp. 6409-6419, 2017.
- [92] BRANDOLT, C.S., NORONHA, L.C., HIDALGO, G.E.N., *et al.* “Niobium coating applied by HVOF as protection against hydrogen embrittlement of API 5CT P110 steel”, **Surface and Coatings Technology** v. 322, pp. 10-18, 2017.
- [93] VARGAS, F., LATORRE, G., URIBE, I. “Behavior of thermal spray coatings against hydrogen attack”, **Ciencia, Tecnología y Futuro** v. 2, n. 4, pp. 65-73, 2003.

- [94] CZERWINSKI, F. Thermochemical Treatment of Metals, Heat Treatment - Conventional and Novel Applications. 2012. Dr. Frank Czerwinski (Ed.), ISBN: 978-953-51-0768-2, InTech, DOI: 10.5772/51566. Available from: <http://www.intechopen.com/books/heat-treatment-conventional-and-novel-applications/thermochemical-treatment-of-metals>.
- [95] BRASS, A.M., CHENE, J., PIVIN, J.C. "Influence of nitrogen ion implantation on hydrogen permeation in an extra mild steel", **Journal of Materials Science** v. 24, pp. 1693-1699, 1989.
- [96] DE MIRANDA, P. E. V., FASSINI, F. D. "New methodology for the determination of hydrogen permeation parameters in layered materials", **Journal of Materials Science** v. 28, pp. 5148-5154, 1993.
- [97] FASSINI, F.D., ZAMPRONIO, M.A., DE MIRANDA, P.E.V. "Design of ion-implanted coatings to impede hydrogen contamination of steel", **Corrosion Science** v. 35, n. 1-4, pp. 549-556, 1993.
- [98] ZAMPRONIO, M.A., BARTIER, O., CHICOT, D., *et al.* "Hydrogen Diffusion in Plasma Ion Nitrided Steel", **Defect and Diffusion Forum** v. 143-147, pp. 939-944, 1997.
- [99] TAMURA, M. "Hydrogen Permeation Characteristics of TiN-Coated Stainless Steels", **Journal of Materials Science and Engineering A** 5 (5-6), pp. 197-201, 2015.
- [100] SSPC-SP5 / NACE 1 White Metal Blast Cleaning, 1994. NACE International, Houston, Texas.
- [101] SSPC-SP12 / NACE 5 Surface Preparation and Cleaning of Steel and Other Hard Materials by High- and Ultra High- Pressure Water Jetting Prior to Recoating, 1995. NACE International, Houston, Texas.
- [102] ISO 8501-1:2007. Preparation of steel substrates before application of paints and related products -- Visual assessment of surface cleanliness-- Part 1: Rust grades and preparation grades of uncoated steel substrates and of steel substrates after overall removal of previous coatings. International Organization for Standardization, ISO, Geneva, Switzerland.

- [103] ANSI/AWS C2.18-93, Guide for the Protection of Steel with Thermal Sprayed Coating of Aluminum and Zinc and Their Alloys and Composites American Welding. American Welding Society, pp 43, 1993. Miami, Florida.
- [104] BRIOIS, P., MERCS, D., DEMANGE, V., *et al.* "Characterizations of CrNa-CN_x nanolayered coatings deposited by DC reactive", **Vacuum** v. 86, pp. 206-209, 2011.
- [105] Laboratoire Hubert Curien. Thin Film Deposition. <https://laboratoirehubertcurien.univ-st-etienne.fr/en/platforms/planar-technology-and-instrumentation.html>. Consulta Março 17 de 2016 as 10:13 h.
- [106] ASTM. E3-11. "Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens", ASTM, pp.13, 2011. Philadelphia (PA).
- [107] DEVANATHAN, M. A. V., STACHURSKI, Z. The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934 1990), v. 270, n. 1340, pp. 90-102, 1962.
- [108] BOES, N., ZÜCHNER, H. "Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals", **Journal of the Less Common Metals**, v. 49, pp. 223-240, 1976.
- [109] SHEWMON, P.G. Diffusion in solids. McGraw-Hill, New York 1963.
- [110] VILLARS, P. Pearson's handbook Desk Edition – Crystallographic Data for Intermetallic Phases. 1 ed. Ohio, ASM International, 1997.
- [111] TORRES, A., CAMPO, M., LIEBLICH, M., *et al.* "Oxy-acetylene flame thermal sprayed coatings of aluminium matrix composites reinforced with MoSi₂ intermetallic particles", **Surface and Coatings Technology** v. 236, pp. 274–283, 2013.
- [112] CINCA, N., DOSTA, S., GUILMANY, J.M. "Nanoscale characterization of FeAl-HVOF coatings", **Surface and Coatings Technology** v. 205, n. 4, pp. 967-973, 2010.
- [113] FAZIO, C., STEIN-FECHNER, K., SERRA, E., *et al.* "Investigation on the suitability of plasma sprayed Fe-Cr-Al coatings as tritium permeation barrier", **Journal of Nuclear Materials** v. 273, pp. 233-238, 1999.

- [114] HOU, G.Y., WU, C.S., TANG, Y.P., *et al.* “Effects of surface aluminizing on structure and compressive strength of Fe foam prepared by electrodeposition”, **Materials Science and Engineering A** v. 602, pp. 33-40, 2014.
- [115] INOUE, A., TAKEUSHI, A. “Recent development and application of bulk glassy alloys”, **Acta Materialia** v. 59, n 6, pp. 2243–2267, 2011.
- [116] INOUE, A., ZANG, T., MASUMOTO, T., “Zr-Al-Ni Amorphous Alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region”, **Materials Transaction** v. 31, n. 3, p. 177-183, 1990.
- [117] TARASI, F., MEDRAJ, M., DOLABATADI, A., *et al.* “Amorphous and crystalline phase formation during suspension plasma spraying of the alumina–zirconia composite”, *Journal of the European Ceramic Society* v. 31, n. 15, pp. 2903-2913, 2011.
- [118] SANCHETTE, F., BILLARD, A. “Main features of magnetron sputtered aluminium-transition metal alloy coatings”, **Surface and Coatings Technology** v. 142-144, pp. 218-224, 2001.
- [119] BOIADJEVA, T., MIRKOVA, L., KRONBERGER, H., *et al.* “Hydrogen permeation through steel electroplated with Zn or Zn–Cr coatings”, **Electrochimica Acta** v. 114, pp. 790-798, 2013.
- [120] KIUCHI, K., McLELLAN, R.B. “The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron”, **Acta Metallurgica** v. 31, n. 7, pp. 961-984, 1993.
- [121] NAGANO, M., HAYASHI, Y., OHTANI, N., *et al.* “Hydrogen diffusivity in high purity alpha iron”, **Scripta Metallurgica** v. 16, pp. 973-976, 1982.
- [122] CHAUDHARI, B.S., RADHAKRISHNAN, T.P. “Evaluation of hydrogen diffusivity in mild steel from electropermeation transients under conditions of galvanostatic charging”, **Surface and Coatings Technology** v. 28, pp. 261- 280, 1986.
- [123] NAMBOODHIRI, T. K. G., NANIS, L. “Concentration dependence of hydrogen diffusion in Armco iron”, **Acta Metallurgica** v. 21, n. 5, pp. 663-672, 1973.
- [124] WACH, S., MIODOWNIK, A. P. “The diffusion and permeation of H through pure Fe membranes”, **Corrosion Science** v. 8, pp. 271-279, 1968.

- [125] CHARCA, S., UWAKWEH, O., AGARWALA, V. "Hydrogen Transport Conditions and Effects in Cathodically Polarized AF1410 Steel", **Metallurgical and Materials Transactions A** v. 38, pp. 2389-2399, 2007.
- [126] KUPKA, M., STEPIEŃ, K., NOWAK, K. "Studies on hydrogen diffusivity in iron aluminides using the Devanathan–Stachurski method", **Journal of Physics and Chemistry of Solids** v. 75, pp. 344-350, 2014.
- [127] KASUL, D., HELDT, L. "Embrittlement of B2 iron aluminide by water vapor and by hydrogen", **Metallurgical and Materials Transactions A** v. 25A, pp. 1285-1290, 1994.
- [128] YANG, Y., HANADA, S. "Absorption and desorption of hydrogen in Fe-40Al intermetallic", **Scripta Metallurgica et Materialia** v. 32, n. 11, pp. 1719-1724, 1995.
- [129] CHIU, H., QIAO, L., MAO, X. "Environment-assisted cracking of iron aluminide in 3.5% NaCl solution", **Scripta Materialia** v. 34, n. 6, pp. 963-969, 1996.
- [130] HOSODA, H., MIZUUCHI, K., INOUE, K. "The effect of hydrogen on the hardness of Fe-Al alloys", **JOM** v. 49, pp. 56-59, 1997.
- [131] BANERJEE, P., BALASUBRAMANIAM, R. "Hydrogen diffusivity in FeAl", **Bulletin Material Science** v. 20, n. 5, pp. 713-717, 1997.
- [132] CHENG, X.Y., WAN, X.J. "Hydrogen diffusivity in a Fe₃Al-based alloy", **Scripta Materialia** v. 38, n. 10, pp. 1505-1509, 1998.
- [133] LUU, W.C., WU, J.K. "Hydrogen transport and environmental embrittlement effects in iron aluminides", **Journal of Materials Science** v. 35, pp. 4121-4127, 2000.
- [134] CHENG, X.Y., WU, Q.Y., SUN, Y.K. "Hydrogen permeation behavior in a Fe₃Al-based alloy at high temperature", **Journal of Alloys and Compounds** v. 389, pp. 198-203, 2005.
- [135] DARKEN, L.S. SMITH, R.P. "Behavior of hydrogen in steel during and after immersion in acid", **Corrosion** v. 5, pp. 1-16, 1949.
- [136] McNABB, A. FOSTER, P. K. "A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels", **Transactions of the Metallurgical Society of AIME** v. 227, pp. 618–626, 1963.

- [137] ORIANI, R. A. "The diffusion and trapping of hydrogen in steel", **Acta Metallurgica** v. 18, no. 1, pp. 147–157, 1970.
- [138] PRESSOUYRE, G.M, BERNSTEIN I. "A quantitative analysis of hydrogen trapping", **Metallurgical Transactions A** v. 10, pp.1571-1580, 1978.
- [139] PRESSOUYRE, G.M. "A classification of hydrogen traps in steel". **Metallurgical Transactions A** v. 10A, pp.1571-1573, 1979.
- [140] PRESSOUYRE, G.M. "Trap theory of Hydrogen embrittlement", **Acta Metallurgica** v. 29, pp. 895-911, 1980
- [141] PRESSOUYRE, G.M, BERNSTEIN I. "An example of the effect of hydrogen trapping on hydrogen embrittlement", **Metallurgical Transactions A** v. 12A, pp. 835-844, 1981.
- [142] PRESSOUYRE, G.M. "Hydrogen Traps, Repellers, and Obstacles in Steel; Consequences on Hydrogen Diffusion, Solubility, and Embrittlement". **Metallurgical Transactions A** v. 14A, pp. 2189-2193, 1983.
- [143] JOHNSON, H. H. QUICK, N. KUMNICK, J. "Hydrogen trapping mechanisms by permeation techniques", **Scripta Metallurgica** v. 13, pp. 67-72, 1979.
- [144] JOHNSON, H. "Hydrogen in iron", **Metallurgical and Materials Transactions B** v. 19B, n. 4, pp. 691-707, 1988.
- [145] STRÔM-OLSEN J.O., ZHAO, Y., RYAN, D.H., *et al.* "Hydrogen diffusion in amorphous Ni-Zr", **Journal of Less Common Metals** v. 172-174, Part B, pp. 922-927, 1991.
- [146] DOS SANTOS DS, DE MIRANDA PEV. "Hydrogen solubility in amorphous and crystalline materials", **International Journal of Hydrogen Energy** v. 23, n. 11, pp. 1011-1017, 1998.
- [147] HUAPE-PADILLA, E., SANCHEZ-CARRILLO, M., FLORES-DE LOS RIOS, J.P., *et al.* "Corrosion study of Fe-Al intermetallic alloys in simulated acid rain", **International Journal of Electrochemical Science** v. 10, pp. 2141-2154, 2015.
- [148] ORIANI, R.A. The Physical and Metallurgical Aspects of Hydrogen in Metals. in ICCF4, Fourth International Conference on Cold Fusion. 1993. Lahaina, Maui: Electric Power Research Institute 3412 Hillview Ave., Palo Alto, CA 94304
- [149] RAO, V.S. "A review of the electrochemical corrosion behaviour of iron aluminides", **Electrochimica Acta** v. 49, pp. 4533-4542, 2004.

- [150] FRANGINI, S., LASCOVICH, J. “AC Impedance study of passive B2 FeAl intermetallic alloy in sulphuric acid”, **Electrochimica Acta** v. 40, n. 5, pp. 637-642, 1995.
- [151] KIM, J.G., BUCHANAN, R.A. “Pitting and Crevice Corrosion of Iron Aluminides in a Mild Acid-Chloride Solution”, **Corrosion Science** v. 50, n. 9, pp. 658-668, 1994.
- [152] YOSHIOKA, H., YAN, Q., HABAZAKI, H., *et al.* “Passivity and its breakdown on sputter-deposited amorphous Al-early transition metal alloys in 1 M HCl at 30°C”, **Corrosion Science** v. 31, pp. 349-354, 1990.
- [153] YAN, Q., YOSHIOKA, H., HABAZAKI, H., *et al.* “Passivity and its breakdown on sputter-deposited amorphous Al-Ti alloys in a neutral aqueous solution with Cl⁻”, **Corrosion Science** v. 31, pp. 401-406, 1990.
- [154] YOSHIOKA, H., HABAZAKI, H., KAWASHIMA, A., *et al.* “Anodic polarization behaviour of sputter-deposited Al-Zr alloys in a neutral chloride-containing buffer solution”, **Electrochimica Acta** v. 36, n. 7, pp. 1227-1233, 1991.
- [155] NAKA, M., HASHIMOTO, K., INOUE, A., *et al.* “Corrosion-resistant of amorphous Fe-C alloys containing chromium and or molybdenum”, **Journal of Non-Crystalline Solids** v. 31, pp. 347-354, 1979.
- [156] ZANDER, D., KOSTER, U. “Corrosion of amorphous and nanocrystalline Zr-based alloys”, **Materials Science and Engineering: A** v. 375-377, pp. 53-59, 2004.
- [157] GUO S.F., ZHANG, H.J., LIU, Z. *et al.* “Corrosion resistances of amorphous and crystalline Zr-based alloys in simulated seawater”, **Electrochemistry Communications**, v. 24, pp. 39-42, 2012.